

510, 112

OCT 04 2004

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 octobre 2003 (09.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/082218 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 6/00**,
C08F 220/18, C07D 303/24, C07C 245/24, C08F 222/10,
C08L 75/04

Alexandrine [FR/FR]; 87, rue Hoche, F-33200 Bordeaux
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01029

(74) Mandataire : **PUIROUX, Guy**; Cabinet Guiu & Bruder,
68, rue d'Hauteville, F-75010 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international : 2 avril 2003 (02.04.2003)

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/04179 3 avril 2002 (03.04.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **PRO-
DUITS DENTAIRE PIERRE ROLLAND** [FR/FR];
Zone industrielle du Phare, Avenue Gustave Eiffel,
F-33700 Merignac (FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **GAUD,
Vincent** [FR/FR]; 11, avenue du Colonel Fabien, F-94400
Vitry sur Seine (FR). **GNANOU, Yves** [FR/FR]; 86,
Rue du Général de Chanzy, F-33400 TALENCE (FR).
DESVERGNE, Jean-Pierre [FR/FR]; 3, rue du 8 Mai
1945, F-33850 Léognan (FR). **DIERAS, Francis** [FR/FR];
46, rue de Ruat, F-33000 Bordeaux (FR). **ROUBIERE,**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: PHOTSENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION ADHESIVE PHOTSENSIBLE

(57) Abstract: The invention relates to a photosensitive adhesive composition of the polymerisable resin type, the hardening of which occurs by means of polymerisation and/or reticulation, characterised in comprising: - initiating means for at least one chain polymerisation reaction to guarantee the hardening of said composition and a sufficient quantity of at least one bifunctional monomer, comprising a photolabile centre with at least one photolabile entity and at least two polymerisable units, connected by covalent skeletons to said photolabile centre and located away from the cleavage sites of said photolabile centre, such that said composition loses the integrity and adhesivity thereof under the influence of a reticulating radiation causing the cleavage of the photolabile sites. The composition is particularly of application in dentistry.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition adhésive photosensible du type résine polymérisable dont le durcissement est obtenu par polymérisation et/ou réticulation, remarquable en ce qu'elle contient : - des moyens d'amorçage d'au moins une réaction de polymérisation en chaîne, afin d'assurer le durcissement de ladite composition, et - une quantité suffisante d'au moins un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photocyclable comportant au moins une unité photocyclable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photocyclable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photocyclable, afin que ladite composition durcie perde son intégrité et son adhésivité sous l'action d'un rayonnement de déréticulation procurant le clivage des unités photocyclables. Cette composition trouvera notamment une application dans le domaine dentaire.

WO 03/082218 A2

COMPOSITION ADHESIVE PHOTOSENSIBLE

La présente invention concerne une composition adhésive photosensible. Elle a également pour objet un procédé de préparation de certains monomères bifonctionnels entrant dans la constitution de cette composition, ainsi
5 que certains de ces monomères particuliers.

Il est bien connu dans le domaine dentaire d'utiliser des adhésifs, tels que des résines acryliques, à l'aide desquels on assure la fixation d'éléments sur les dents. Ainsi, dans le cas de la pose d'un appareil de correction
10 orthodontique, on procède à la fixation sur la surface amélaire de la dent d'attaches de fixation appelées brackets et qui sont destinées à maintenir un fil de contention. Une fois la correction effectuée, il est nécessaire de déposer ces attaches. On pratique généralement cette dépose en
15 exerçant une action de traction/torsion à l'aide d'une pince. Une telle opération, souvent longue et traumatisante pour de jeunes patients, présente le risque d'une dégradation importante et parfois irréversible de la surface amélaire.

20 De la même manière, une dégradation mécanique du tissu de soutien se rencontre dans les cas de dépose d'une couronne, d'une facette, d'un tenon ou d'un inlay.

On a donc cherché un adhésif qui permette de désolidariser deux pièces collées par ce même adhésif sans
25 dommage mécanique aux surfaces desdites pièces. Cet adhésif aurait donc la particularité de perdre son adhésivité autrement que par le biais d'une action mécanique externe. De préférence, cette perte d'adhésivité serait obtenue sans recourir à des solvants, mais plutôt avec un rayonnement
30 actinique de déréticulation dudit adhésif, ce qui conviendrait le mieux à une application dans le domaine dentaire.

A cet effet, on connaît déjà le brevet US 4.286.047 publié le 25 août 1981 qui divulgue un adhésif sensible à
35 la pression dont on peut supprimer "à la carte" son adhésivité par une exposition à un rayonnement UV. La

composition de cet adhésif comporte d'une part des composés acrylates polymérisables en soi, qui donnent sa caractéristique d'adhésivité sensible à la pression à l'adhésif, et d'autre part des photoamorceurs cationiques et des composés monomères incorporant des cycles oxiranes. Les photoamorceurs sont capables d'initier la polymérisation des cycles oxiranes après une irradiation par un rayonnement UV. Cette polymérisation photoinduite va altérer la structure adhésive et réduire fortement l'adhésion au substrat sur lequel la composition adhésive a été appliquée. Cet adhésif est de préférence utilisé sous forme de ruban ou de film adhésif qui est le mode d'application le plus approprié pour des adhésifs sensibles à la pression.

Toutefois, un tel adhésif a pour principal inconvénient d'être mélangé à des solvants organiques toxiques (acétate d'éthyle et isopropanol) qu'il faut évaporer après application de la composition adhésive sur son substrat ou sur le support polymère du ruban adhésif. Une telle opération n'est pas envisageable sur le patient d'un dentiste.

En outre, la composition divulguée dans ce brevet est difficilement utilisable telle quelle, en dehors des rubans ou films adhésifs : l'immense majorité des applications des adhésifs requiert une formulation visqueuse ou pâteuse qui est beaucoup plus pratique lors de l'enduction des surfaces. Enfin, la force adhésive de la composition divulguée antérieurement ne permet pas d'assurer un collage suffisamment résistant dans tous les cas d'utilisation.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en proposant une composition adhésive photosensible du type résine polymérisable dont le durcissement est obtenu par polymérisation et/ou réticulation.

A cet effet et conformément à l'invention, cette composition adhésive est remarquable en ce qu'elle contient :

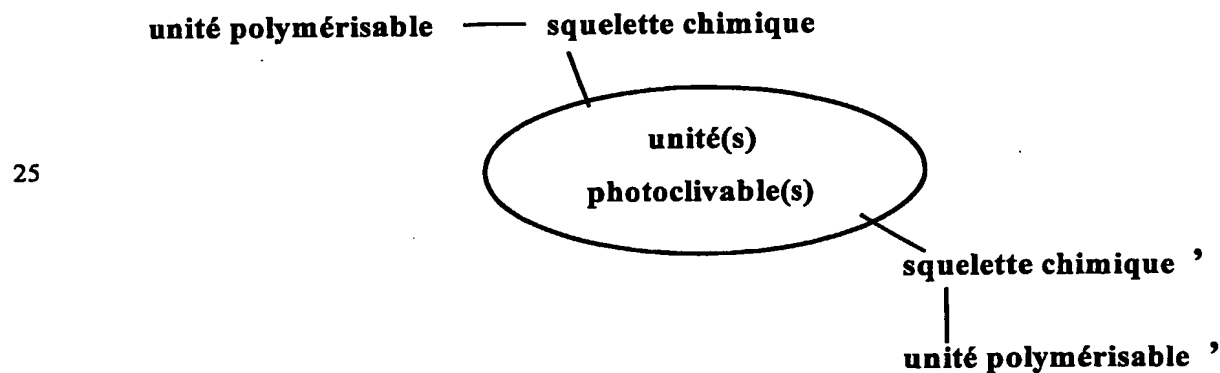
- des moyens d'amorçage d'au moins une réaction de polymérisation en chaîne, afin d'assurer le durcissement de

ladite composition, et

- une quantité suffisante d'au moins un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, afin que ladite composition durcie perde son intégrité et son adhésivité sous l'action d'un rayonnement de dérélictation procurant le clivage des unités photoclivables.

Dans le texte qui suit, le terme monomère désignera aussi bien les monomères au sens strict que les oligomères et les prépolymères. De même, le terme polymérisation s'entendra systématiquement d'une polymérisation "en chaîne".

Selon une caractéristique essentielle de la composition adhésive selon l'invention, celle -ci contient des monomères bifonctionnels dont la structure minimale peut être décrite par le schéma suivant :



30 On voit bien que la composition adhésive selon l'invention permet d'obtenir un polymère réticulé qui contient dans sa matrice des "cadenas" qui sont les noyaux photoclivables. L'éclairage actinique de dérélictation va ouvrir ces cadenas en clivant les unités photoclivables et va entraîner une perte de la cohésion réticulaire dont résulte une perte d'adhésivité, le polymère se désagréant.

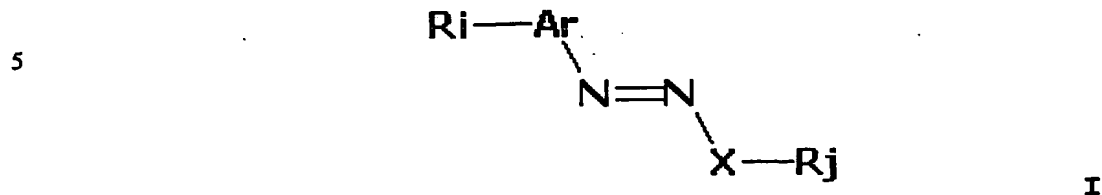
Selon une autre caractéristique de la composition selon l'invention, celle-ci est dans un état liquide, visqueux ou pâteux à température ambiante et peut en outre contenir des co-monomères polymérisables en chaîne, 5 lesquels pourront jouer le rôle de diluant réactif. Ainsi, la composition pourra être sans danger lié à la toxicité des solvants et est en outre facile à employer, ses propriétés physiques permettant une enduction aisée des éléments à coller.

10 Enfin, dans une variante d'exécution préférée, les moyens d'amorçage de la réaction de polymérisation en chaîne sont des photoamorçeurs aptes à amorcer le mécanisme de polymérisation sous l'effet d'un rayonnement de réticulation dont la longueur d'onde λ_1 est différente de 15 la longueur d'onde λ_2 du rayonnement de déréticulation. On comprend bien ainsi, qu'avec une seule lampe et des filtres adaptés, on peut polymériser très rapidement (quelques minutes) la colle et inversement déréticuler le point de colle entre deux objets collés par la composition adhésive 20 selon l'invention.

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront mieux de la description qui va suivre de plusieurs variantes d'exécution de la composition adhésive photosensible selon l'invention ; il sera tout d'abord 25 donné en exemple les familles de composés chimiques entrant dans la constitution des monomères bifonctionnels selon l'invention ainsi que des méthodes de synthèse de certains de ces monomères bifonctionnels. Ensuite, il sera décrit les variantes possibles et applicables concernant la nature 30 des moyens d'amorçage de la réaction de polymérisation. Enfin, des compositions destinées préférentiellement à un usage clinique dentaire seront présentées, à titre d'exemples.

Selon une caractéristique essentielle de la composition adhésive photosensible selon l'invention, 35 celle-ci contient des monomères bifonctionnels, polymérisables et photoclivables. Parmi toutes les unités photoclivables connues, on retiendra notamment deux familles principales, les aryl-diazos et les benzyles.

Une première grande famille d'unités photoclivables applicables est celle des aryl-diazos, présentant la structure générale de formule I suivante :



D'une manière générale, ces composés étant instables en milieu fortement acide ou basique, on veillera à ce que les substituants Ri et Rj ne soient pas porteurs de groupes fortement acides ou basiques à moins que l'acidité ou la basicité ne soit masquée par diverses interactions comme, par exemple pour l'acidité, des liaisons hydrogène inter-
15 et intramoléculaires ou les liaisons intermoléculaires existant à l'état solide. Par ailleurs, dans la description des substituants Ri et Rj qui va suivre, les groupes hydrocarbonés, notamment alkyle, alcoxy, alkylthio, sont de préférence en C1-C6, aryloxy, arylthio sont de préférence
20 constitués de 5 à 14 atomes, de préférence de 5 à 6 atomes dans le cas de monomères au sens strict, mais il pourra s'agir de chaînes de plus grande taille dans les cas où l'on considèrera des oligomères ou des prépolymères.

Ces unités aryl-diazos sont donc représentées par la
25 formule I ci-dessus, dans laquelle :

- Ar désigne un système aromatique monocyclique ou polycyclique, carbocyclique ou hétérocyclique, incluant notamment des atomes tels que S ou N, chaque cycle comptant préférentiellement 5 ou 6 atomes ;
- 30 - X désigne un atome choisi parmi : C, N, O, P, S ;
- Ri est choisi parmi les groupes hydrogéné, halogéné, un groupe fonctionnel, ionique ou non (à l'exception des groupes halogénés aptes à libérer des acides forts, comme par exemple les halogénures d'acyle),
35 un groupe fonctionnel polymérisable comme ceux décrits plus loin. Le substituant Ri peut également être un radical ou une chaîne hydrocarboné(e) qui peut être aliphatique acyclique saturé(e) ou insaturé(e), linéaire ou ramifié(e), un

radical cyclique aliphatique, insaturé, aromatique ou hétéroaromatique, l'ensemble de ces radicaux ou chaînes pouvant porter des substituants de type Ri ou interrompus par un hétéroatome choisi parmi B, N, O, Si, P, S, un
5 halogène ou un groupe fonctionnel.

La notion de radical est plus appropriée pour désigner un monomère, alors que la notion de chaîne convient mieux pour décrire un polymère linéaire, ramifié ou réticulé, dans toute la description de l'invention.

10 Sur le cycle aromatique de l'unité aryl-diazo, les substituants Ri peuvent former entre eux un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, substitué ou non, comprenant de préférence un maximum de 6 atomes pour former le cycle ; il en est de même, d'une manière générale, pour
15 les substituants, notamment définis d'une façon similaire à Ri, et pouvant se trouver sur n'importe quel radical ou chaîne hydrocarbonés mentionnés dans toute la description de l'invention.

Ri pourra notamment être un ou plusieurs groupes du type :
20 alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué éventuellement, aryle, aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, alcoxy tel que par exemple méthoxy ou éthoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, benzyle, halogéno, hydroxy, hydroxyalkyle, thiol, alkyloxy-carbonyle,
25 aryloxy-carbonyle, cyano, carbonyle, formyle, amino, ester carboxylique et sulfonique, amide carboxylique, sulfonique et phosphorique, acide carboxylique, sulfonique et phosphorique, sulfonate, phosphonate, un groupe $-OCONR'R''$, $-OCOR'$, $-OSO_2R'$, $-OPOOR'OR''$, $-R'NHCOOR''$, $-R'OCO_2R''$, $-$
30 $NR'R''$ (où R' et R'' représentent un groupe alkyle, un groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique(s), insaturé(s), un groupe (hétéro-)aromatique, tous substitué(s) ou non), imine substituée ou non, nitro, $-N=N-R'$, un groupe $-Rp-Si-(ORq)_3$ (où Rp est une chaîne
35 hydrocarbonée, de préférence une chaîne alkyle linéaire comportant au moins 3 atomes de C, et Rq désigne un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, une chaîne alkoxy en C₁-C₆, ou un groupe $-(Si(ORq))$, un groupe vinylique, un groupe

acrylique, un groupe alcoxycarbonyle ou un groupe aryltriazénique, entre autres.

Si le groupe aryle d'une sous-unité aryl-diazo est monocyclique, les groupes Ri donneurs substituants du cycle
5 aromatique sont de préférence en para ou en ortho du groupe diazo et les groupes Ri attracteurs de préférence en méta de ce groupe.

- Rj désigne un ou plusieurs substituants selon la valence de l'atome désigné par X. De manière générale, les
10 différents Rj seront identiques ou différents et pourront désigner une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, aliphatique ou insaturée, acyclique ou cyclique, de préférence en C1-C6, éventuellement substituée, par des substituants répondant, par exemple à la définition de Ri,
15 éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que, par exemple, N, O, Si, P, B, un groupe aromatique ou hétéroaromatique incluant par exemple dans un enchaînement préféré de 5 ou 6 atomes au moins un atome d'azote ou de soufre, monocyclique ou polycyclique, une chaîne alcoxy,
20 aryloxy, un groupe benzyle, les substituants Rj peuvent aussi constituer un cycle ayant de préférence de 5 à 6 atomes.

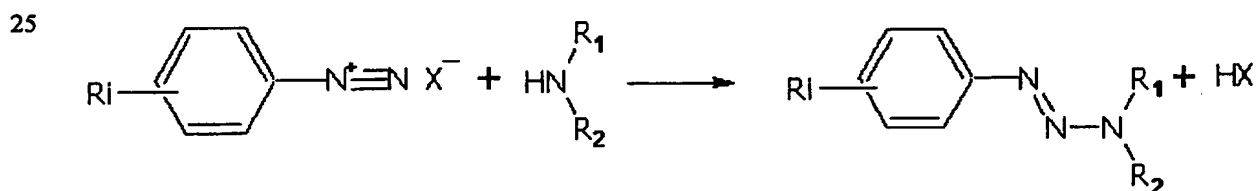
En outre, Rj pourra bien entendu être le résidu d'une chaîne lorsque le composé monomère bifonctionnel est de
25 taille polymère ou oligomère. Enfin, Rj peut avantageusement désigner un hétéroatome tel que, de préférence, O, N ou P, structurellement agencé à X en fonction des possibilités offertes par la valence de X.

Dans le cas où X est un atome de carbone C ou
30 d'oxygène O (composés arylazoalkyles et aryldiazoéthers respectivement), Rj désigne en outre une chaîne alkylthio, arylthio, un groupe cyclohexyle, naphtyle, un groupe hydroxyéthyle, cyanoéthyle, acryloxyéthyle, éther d'alkyl(C1-C6)glycidyle ou d'alkyl(C1-C6)vinyle,
35 cyclohexyle époxy, avantageusement dans le cas des aryldiazoalkyles un groupe attracteur tel que, par exemple, un groupe cyano, nitro, acide carboxylique, sulfonique et phosphorique, ester carboxylique et sulfonique,

R₁ et R₂ peuvent avantageusement désigner, indépendamment l'un de l'autre, chacun des groupes hydroxyéthyle, cyanoéthyle, aminoéthyle, acryloxyéthyle, ou halogénoéthyle.

5 R₁ et R₂ désignent les résidus d'un ou deux composés organiques, éventuellement polymères, dont l'un est initialement porteur d'au moins un groupe amino primaire ou secondaire à ses extrémités, et représentent indépendamment
10 un atome d'hydrogène (mais pas les deux simultanément), un groupe fonctionnel donneur, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, aliphatique, insaturée, acyclique, cyclique, de préférence en C1-C6, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que, par exemple, N, O, Si, P, B, un groupe (hétéro)-aromatique, tous ces groupes ou radicaux peuvent
15 être substitués par divers groupes fonctionnels, tels que R_i par exemple.

Les mêmes indications que celles fournies plus haut s'appliquent également à la notion de groupe fonctionnel, et celles relatives à la synthèse de l'unité triazène s'y
20 ajoutent. En effet, le schéma de synthèse de ces unités repose sur un (mono/bi)-couplage entre un sel de diazonium d'une amine aromatique et une autre amine définie par les formules NHR₁R₂ ou NH₂R₁ et est, dans le cas d'un monocouplage :



30 Les substituants R₁ et R₂ sont, de préférence, tels que l'amine NHR₁R₂ ou NH₂R₁ existe sous cette forme ou sous une autre qui la stabilise ou la rende réactive, comme par exemple, les hydrates, les chlorures d'ammonium. Préférentiellement, R₁ et R₂ ne désignent pas des halogènes.

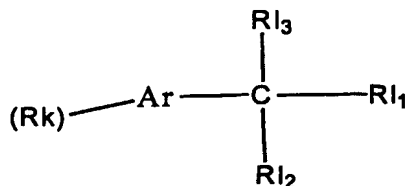
35 De la même façon que pour R_i, R₁ et R₂ peuvent représenter les atomes nécessaires pour compléter un cycle. On pourra notamment mettre en œuvre dans la composition selon l'invention des composés aryl-triazéniques ou dérivés

dans lesquels R_1 et R_2 sont par exemple un groupe $-N=N-R'$, un groupe $-NR'-N=N-R''$, un groupe OH, un groupe $NR'R''$, (R' et R'' ont les significations précédemment indiquées), un groupe alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tert-butyle un groupe alcoxy, substitué ou non, un groupe benzyle, un groupe (hétéro-)aromatique, tous substitués ou non par des substituants de type R_i , un groupe hydroxyéthyle, cyanoéthyle, aminoéthyle, acryloxyéthyle, halogénoéthyle.

L'Homme du Métier trouvera dans les publications d'Oskar Nuyken et/ou de son équipe des exemples de composés aryl-triazéniques applicables à la composition adhésive selon l'invention.

Enfin, d'une manière générale, le site de photoclivage des aryl-diazos est l'enchaînement $-N=N-X$ dont au moins une des liaisons est rompue sous irradiation actinique λ_2 ; dans les monomères bifonctionnels correspondant de l'invention, les squelettes chimiques liant une telle unité aux unités polymérisables seront donc disposés raisonnablement de part et d'autre de l'enchaînement $-N=N-X$.

Une deuxième grande famille d'unités photoclivables applicables à la composition adhésive selon l'invention est celle des benzyles, présentant la structure générale de formule III suivante :



III

D'une manière générale, comme pour les aryl-diazos, les substituants alkyles, alcoxy, alkylthio sont de préférence en C1-C6, aryloxy, arylthio ont de préférence de 5 à 14, de préférence de 5 à 6 atomes mais il pourra s'agir de chaînes de plus grande taille. De plus, les substituants R_k , R_l , R_m décrits ci-après pourront bien entendu être le résidu d'une chaîne lorsque le composé monomère bifonctionnel est de taille polymère oligomère.

Ces unités benzyles, qui ont une meilleure stabilité en milieu acide que les aryl-diazos, sont donc représentées par la formule III ci-dessus, dans laquelle :

- Ar désigne un radical aromatique ou
5 hétéroaromatique (incluant un atome tel que par exemple N ou S), monocyclique ou polycyclique, porteur d'au moins un substituant R_k différent du substituant benzylique explicitement présent (par exemple, nitro dans le cas des nitrobenzyles).
- 10 - R_k est de manière générale un ou plusieurs substituants du cycle aromatique, et désigne un substituant auxochromique ou bathochromique pouvant être choisi parmi les exemples suivants : hydrogène, halogène, une chaîne alkyle, aliphatique acyclique saturée ou insaturée,
15 linéaire ou ramifiée, un radical cyclique aliphatique, insaturé, aromatique ou hétéroaromatique (ces chaînes et radicaux pouvant être substitués, interrompus ou terminés par un hétéroatome tels que B, N, O, Si, P, S ou un halogène), un groupe nitro, cyano, alcoxy, aryloxy,
20 alkylthio, arylthio, benzyle, arylalkyle, hydroxy, thiol, alkyloxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, carbonyle, formyle, amino, ester carboxylique et sulfonique, amide carboxylique, sulfonique et phosphorique, acide carboxylique, sulfonique et phosphorique, sulfonate,
25 phosphonate, un groupe -OCONR'R'', -OCO₂R', -OSO₂R', -OPOOR'OR'', -R'NHCOOR'', R'OCO₂R'', NR'R'' (R' et R'' sont un groupe alkyle, aryle, un groupe carbocyclique ou hétérocarbocyclique), imine substituée ou non, diazo -N=N-R', un groupe -R_p-Si-(OR_q)₃ (R_p et R_q comme définis dans
30 les aryl-diazos), éther d'alkyl(C1-C6)glycidyle ou d'alkyl(C1-C6)vinyle, cyclohexyl époxy.
- R₁₁/R₁₂/R₁₃ désignent un hydrogène, une chaîne alkyle, alcényle, alcynyle, alkylaryle, substituées ou non, de préférence en C1-C6, une chaîne carbocyclique ou
35 hétérocyclique, saturée ou insaturée, aromatique ou hétéroaromatique, substituée ou non, possédant de préférence de 5 à 6, une chaîne alcoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, un groupe alkyloxy-carbonyle, un groupe -NR'COR'',

un groupe -OCOR', un groupe -OCOOR', un groupe -CONR'R'',
un groupe NR'COOR'', un groupe -OPOR'R''R''', un groupe -
OSO₂R', un groupe -OPOOR'OR'', -NR'R'', un groupe -COOR', -
CONR'R'', SOOR', un groupe -COR', (R', R'', R''' ont les
5 significations précédemment indiquées) un groupe imine
substitué ou non, hydroxy, thiol, un acide carboxylique ou
un dérivé, un halogène, un nitrile, un éther d'alkyl(C1-
C6)glycidyle ou d'alkyl(C1-C6)vinyle, cyclohexyl époxy, un
groupe -Rp-Si-(ORq)₃ (Rp et Rq comme définis précédemment).

10 L'Homme du Métier trouvera des exemples de composés
répondant à la définition de la formule III par exemple
dans la publication "Photosensitive protecting groups",
Israel J. of Chem., 1974, 12(1-2), pp. 103-113.

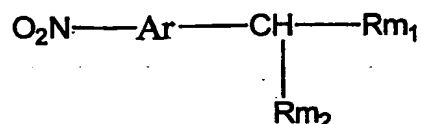
D'une manière générale, le site de photoclivage des
15 benzyles est le carbone benzylique explicitement représenté
dans la formule III dont au une des liaisons avec l'un des
groupes R₁₁/R₁₂/R₁₃ est rompue sous irradiation actinique
λ₂ ; dans les monomères bifonctionnels correspondant de
l'invention, les squelettes chimiques liant une telle unité
20 aux unités polymérisables seront donc disposés
raisonnablement de part et d'autre du carbone benzylique
considéré.

Une catégorie d'unités benzyles applicables à
l'invention, particulièrement efficaces et ne comportant
25 pas de fonction nitro explicitement en position ortho de la
fonction benzylique, sont les unités benzyles où Ar est au
moins bisubstitué en méta de la fonction benzyle par une
chaîne alcoxy ou aryloxy et où deux des substituants
R₁₁/R₁₂/R₁₃ sont un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,
30 préférentiellement en C1-C4, de préférence au moins l'un
des deux substituants étant un groupe alkyle, tandis que le
dernier est une chaîne démarrant par un hétéroatome tel que
par exemple O ou N ou un groupe fonctionnel de type ester
ou carbamate.

35 Par ailleurs, les formes les plus préférées de ces
unités benzyles sont les dérivés 2-nitrobenzyliques, dont
certains sont présentés dans les brevets US 5.600.035 et US
6.100.008, et que l'on peut décliner suivant les formules

générales suivantes :

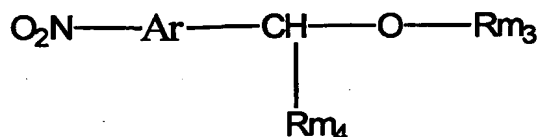
• Formule 1 :



dans laquelle :

- Ar est défini comme ci avant ;
- $\text{R}_{\text{m}1}/\text{R}_{\text{m}2}$ sont définis comme $\text{R}_{11}/\text{R}_{12}/\text{R}_{13}$.

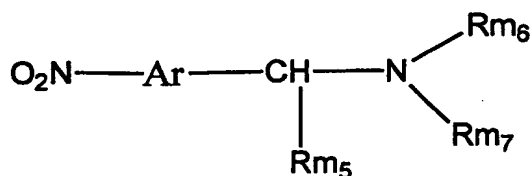
• Formule 2 :



dans laquelle :

- Ar est défini comme ci avant ;
- $\text{R}_{\text{m}4}$ est défini comme $\text{R}_{11}/\text{R}_{12}/\text{R}_{13}$;
- $\text{R}_{\text{m}3}$ est défini comme un hydrogène, une chaîne alkyle, alcényle, alcynyle, alkylaryle, substituées ou non, interrompue par un hétéroatome tel que N, O, P, Si, S, de préférence en C1-C6, une chaîne carbocyclique ou hétérocyclique, (in)saturée, (hétéro)-aromatique, substituée ou non, préférentiellement 5 à 6, un groupe alkyloxycarbonyle, un groupe $-\text{POR}'\text{R}''\text{R}'''$, un groupe $-\text{SO}_2\text{R}'$, un groupe $-\text{POOR}'\text{OR}''$, un groupe $-\text{COOR}'$, $-\text{CONR}'\text{R}''$, un groupe COR' (R' , R'' et R''' ont les significations précédemment indiquées pour R' et R''), éther d'alkyl(C1-C6)glycidyle ou d'alkyl(C1-C6)vinyle, cyclohexyl époxy, un groupe $-\text{Rp}-\text{Si}-(\text{ORq})_3$ (Rp et Rq comme définis précédemment).

Formule 3 :

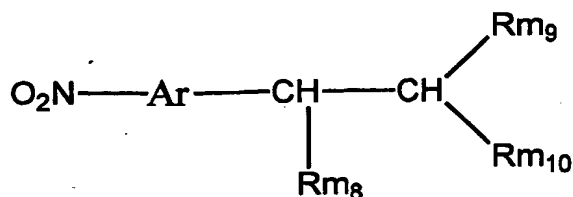


dans laquelle :

- Ar est défini comme ci avant ;
- $\text{R}_{\text{m}5}$ est défini comme $\text{R}_{11}/\text{R}_{12}/\text{R}_{13}$;
- $\text{R}_{\text{m}6}/\text{R}_{\text{m}7}$ sont définis comme un hydrogène, une chaîne alkyle, alcényle, alcynyle, alkylaryle, substituées ou non, interrompue par un hétéroatome tel que N, O, P, Si, S, de préférence en C1-C6, une chaîne carbocyclique ou

hétérocyclique, (in)saturée, (hétéro)-aromatique, substituée ou non, ayant préférentiellement de 5 à 6 atomes, un groupe alkyloxy-carbonyl, un groupe $-R'COR''$, un groupe $R'COOR''$, $R'R''$, un groupe $-COOR'$, $-CONR'R''$, un
 5 groupe COR' (R' et R'' ont les significations précédemment indiquées), un groupe hydroxy, éther d'alkyl(C1-C6)glycidyle ou d'alkyl(C1-C6)vinyle, cyclohexyl époxy, un groupe $-Rp-Si-(ORq)_3$ (Rp et Rq définis précédemment).

10 • Formule 4 :



dans laquelle :

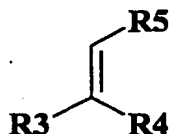
- 15 - Ar est défini comme ci avant ;
 - $R_{m8}/R_{m9}/R_{m10}$ sont définis comme $R_{11}/R_{12}/R_{13}$.

Parmi toutes les unités photoclivables présentées précédemment, on privilégiera particulièrement les
 20 arylazophosphonates, les arylazosulfonates, les arylazosulfides, les aryltriazènes et les 2-nitrobenzyles pour leur efficacité de clivage démontrée, les longueurs d'ondes en jeu, leur stabilité dans la composition adhésive selon l'invention, et plus particulièrement pour les 2-
 25 nitrobenzyles, leur disponibilité commerciale et leur meilleure stabilité en milieu acide, ce qui peut s'avérer indispensable dans certaines des applications envisagées.

30 Selon une caractéristique essentielle de l'invention, les monomères bifonctionnels mis en œuvre contiennent des unités polymérisables par réaction de polymérisation en chaîne. Cette réaction peut être conduite selon trois voies, bien connues de l'homme du métier : radicalaire,
 35 cationique ou anionique.

Dans une première variante, la voie de polymérisation est radicalaire. Les unités polymérisables retenues pour une polymérisation radicalaire sont des unités vinyliques.

Celles-ci sont décrites de la façon suivante :



IV

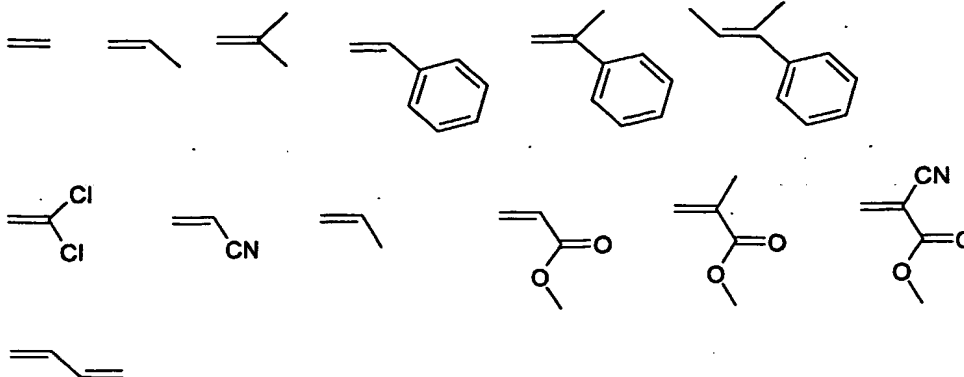
où R₃, R₄ et R₅ sont des substituants capables d'activer ensemble la double liaison vinylique vis-à-vis des réactions d'addition radicalaires en chaîne. Au moins l'un de ces substituants est une chaîne hydrocarbonée, éventuellement interrompue par un groupe fonctionnel tel que Ri ou un hétéroatome tel que N, O, Si, P, S, substituée ou non par des groupes tels que Ri, reliée à au moins une unité photoclivable afin de remplir les critères structuraux des monomères bifonctionnels selon l'invention. De manière plus générale, R₃ ou R₄ ou R₅ peuvent représenter un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe fonctionnel, une chaîne alkyle, alcoxy, saturée ou insaturée, substituée ou non, de préférence en C1-C6, ou un groupe aryle, aryloxy, substitué ou non, ayant de préférence 5 à 6 atomes, un groupe fonctionnel attracteur tel qu'un groupe carbonyle, un groupe carbonyloxyalkyle ou carbonyloxyaryle, un groupe amide, cyano, éventuellement un groupe acide carboxylique sulfonique, ainsi que leurs sels, avec éventuellement les restrictions ou exclusions appropriées pour préserver la compatibilité avec les unités photoclivables, ou encore un groupe alcoxycarbonyle.

Pour obtenir une bonne réactivité vis-à-vis de la polymérisation radicalaire, l'Homme du Métier peut sélectionner, sans que cela limite l'invention, au moins un des substituants parmi les groupes attracteurs cités pour créer des unités (méth-)acryliques, par exemple.

A titre d'exemples non limitatifs, on indique ci-après quelques structures qu'il conviendrait de modifier structurellement pour les relier à une unité photoclivable selon une des méthodes expliquées ci-après ou selon les techniques connues de l'Homme du Métier:

- 16 -

5



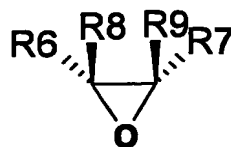
10 Dans une alternative de réalisation de la composition
selon l'invention, il peut coexister dans la composition
des unités vinyliques accepteur d'électron aptes à créer un
complexe à transfert de charge avec au moins un autre
partenaire complémentaire, cet autre partenaire pouvant
15 dans un certain nombre de cas être lui-même une unité
vinylique qui sera donneur d'électron. Le complexe à
transfert de charge est alors capable d'amorcer la réaction
de polymérisation radicalaire sous une irradiation de
longueur d'onde λ_1 . En particulier, il est possible de
20 choisir une unité donneur d'électron parmi les exemples
suivants: styrène, oxyde de cyclohexène, acétate de vinyle,
éther vinylique, éther de glycidyle phényle, dioxolane
exométhylénique tel que par exemple le 4-méthylène-2-
phényl-1,3-dioxolane, méthacrylate d'alkyle, pyrrolidone
25 vinylique, et une unité accepteur d'électron parmi les
exemples suivants: anhydride maléique, acrylonitrile,
fumarate de diéthyle, fumaronitrile, maléimides.

Dans une deuxième variante des unités polymérisables
applicables à la composition selon l'invention, la voie de
30 polymérisation est cationique. Une unité polymérisable par
voie cationique est une unité qui polymérise ou réticule en
présence d'un acide ou d'un cation.

De telles unités peuvent être choisies parmi les
familles suivantes : époxyde (ou oxirane), oxétane,
35 oxolane, acétal cyclique, lactone cyclique, thiirane,
thiétane, éther vinylique, éther cyclique, thioéther
cyclique, spiroorthoester, spiroorthocarbonate, aziridine,
siloxane, styrènes.

Dans l'optique notamment d'une polymérisation photoinduite (cf. description des moyens d'amorçage plus loin) on choisira préférentiellement les unités oxiranes dont la structure est définie par la formule V suivante :

5



v

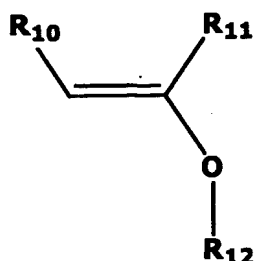
dans laquelle R6, R7, R8, R9 sont identiques ou différents, au moins un des substituants R6, R7, R8, R9 étant une chaîne hydrocarbonée, et représentent généralement un atome d'hydrogène, d'halogène, une chaîne alkyle, alcoxy, alkylthio, linéaire(s) ou ramifiée(s), saturée(s) ou insaturée(s), acyclique(s) ou cyclique(s), de préférence en C1-C6, éventuellement substituée, éventuellement interrompue par un hétéroatome, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique, un groupe aryloxy ou arylthio ayant de préférence de 5 à 6 atomes, un groupe benzyle, un groupe imine, amino NR'R'', SiR'R''R''', alkyl(C1-C6)oxycarbonyle, aryl(C1-C6)oxycarbonyle, amide, ester carboxylique et sulfonique, sulfonate, phosphonate, un groupe carbonyle, cyano, un groupe -CONR'R'', -OCO₂R', -OSO₂R', -OPOOR'OR'', -R'NHCOOR'', R'OCO₂R'' où R, R'', R''' représentent un groupe alkyle (de préférence en C1-C6) substitué ou non, aryle (de préférence ayant de 5 à 6 atomes), un groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique, insaturé ou aromatique, substitué ou non.

Avantageusement, pour des raisons d'encombrement stérique, deux des substituants R6, R7, R8, R9 sont un atome d'hydrogène.

Des dérivés typiques seront par exemple les dérivés de diglycidyle éther ou de 3,4-epoxycyclohexyle.

Une autre famille d'unités particulièrement préférées, dans l'optique d'une polymérisation cationique photoinduite, est celle des unités de type éther vinylique dont la structure est définie par la formule VI :

35



dans laquelle :

- R10 et R11 sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou avantageusement une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C6, substituée ou non, saturée ou insaturée, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que par exemple O, N, Si, P, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique (ayant de préférence 5 à 6 atomes), une chaîne alcoxy (de préférence en C1-C6), une chaîne alkylthio (de préférence en C1-C6), arylthio (ayant de préférence de 5 à 6 atomes).

- R12 désigne avantageusement une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C6, substituée ou non, saturée ou insaturée, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que par exemple O, N, S, Si, P, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique (ayant de préférence de 5 à 6 atomes).

Enfin, parmi d'autres exemples de fonctions éthyléniques polymérisables par voie cationique, on pourra choisir en particulier des dérivés styréniques tels que par exemple le styrène, les dérivés para-alkoxystyrénique, le para-chlorométhylstyrène, le toluène vinylique, l' α -méthylstyrène.

Dans une troisième variante, la polymérisation est anionique. Parmi les unités polymérisables par ce mécanisme, on pourra choisir des unités de type vinyliques (selon la formule IV) mais porteuses de substituants électro-attracteurs tels que notamment, ester carboxylique (dérivés méthacryliques par exemple) ou cyano, ou porteuses de substituants qui permettent une forte polarisation positive du carbone en β de la double liaison à l'approche

de l'espèce nucléophile, tel que c'est le cas, par exemple, avec des unités de type butadiène, styrène, vinylpyridine.

On pourra également choisir des cycles hétéroaromatiques tels que ceux décrits dans le cas de la polymérisation en chaîne cationique, notamment oxirane, thiirane, lactones, lactames.

On décrit ci-après un procédé pour la préparation de monomères bifonctionnels réunissant les critères structuraux minima nécessaires à la mise en œuvre de la composition adhésive photosensible selon l'invention. Ce procédé comprend plusieurs étapes, à savoir une première étape de fabrication d'une unité ou d'un groupe d'unités photoclivables du type aryl-triazénique ou 2-nitrobenzylique, éventuellement suivie d'une étape d'aménagement structural du squelette de l'unité photoclivable, et une dernière étape au cours de laquelle on rattache cette unité photoclivable à une ou plusieurs fonctions polymérisables par l'intermédiaire d'un squelette chimique.

I.- PREMIERE ETAPE : SYNTHESE DES UNITES PHOTOCCLIVABLES

1^{er} cas : Fabrication d'une unité aryltriazène :

Deux principaux modes de mise en œuvre sont envisageables.

1.- Premier mode de mise en œuvre:

1°) On réalise tout d'abord la diazotation d'une arylamine (ce terme englobe les structures (hétéro)-aromatiques éventuellement pluri-substituées par des groupes amino -NH₂, sans exclure tout autre substituant de type R_i, tel que défini plus haut) en milieu aqueux acide non oxydant pour former le sel de diazonium correspondant. On réalise la diazotation en dissolvant l'arylamine dans un acide minéral aqueux, comme par exemple HCl ou H₂SO₄

concentré, et en y ajoutant, à une température comprise entre -10°C et 30°C , une solution aqueuse d'ions nitrite. Ensuite, la solution du sel de diazonium obtenue est utilisée soit telle quelle, soit après modification par des
5 moyens connus pour la préparation du sel de diazonium de l'arylamine avec un anion différent comme c'est le cas si on provoque la précipitation à froid d'un chlorure de diazonium par addition d'une quantité appropriée d'acide tétra-fluoroborohydrique (HBF_4). On peut préparer de la
10 même manière des sels d'hexafluorophosphate (anion PF_6^-), de tétra(pentafluorophényl)-borate (anion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$), ou bien des sels d'hexafluoroantimonate (anion SbF_6^-).

2°) Ensuite le sel de diazonium, sous sa forme initiale ou « échangée », est dissous dans une solution
15 aqueuse, dans la même plage de température que précédemment, et le pH est ajusté dans un domaine alcalin pour réaliser un mono- ou bi-couplage diazoïque avec au moins l'un des sites amino primaires ou secondaires d'un composé organique.

20 Pour ce faire, le composé porteur de groupes amino est dissous dans une solution aqueuse, préférentiellement de pH 7 à 8 ou dans un solvant organique (alcane, THF, acétonitrile) et est additionné au sel de diazonium à une température comprise entre -10°C et $+30^{\circ}\text{C}$.

25 En fin de réaction, le composé triazénique obtenu est isolé par toute technique connue suivant sa structure chimique. En milieu biphasique, on pourra isoler les produits par simple filtration, autrement, on pourra purifier ultérieurement les produits par exemple par
30 recristallisation et chromatographie sur colonne.

2.- Second mode de mise en oeuvre:

Une autre méthode de préparation consiste à obtenir un sel de diazonium à partir d'une arylamine susceptible de
35 subir une diazotation en milieu organique tel que, par exemple, l'éther éthylique, le THF ou des solvants halogénés secs comme le dichlorométhane ou le chloroforme. La diazotation est réalisée à une température comprise

entre -50°C et $+30^{\circ}\text{C}$ par addition à une solution d'arylamine et d'un acide de Lewis comme, par exemple, BF_3 , PF_5 , SbF_5 , d'une solution de nitrite organique tel que par exemple le nitrite de tert-butyle. Le sel est alors extrait
5 par des moyens classiques, notamment par lavage et filtration.

Le couplage diazoïque est ensuite conduit par addition au sel de diazonium récupéré et dissous dans un solvant inerte et dispersant d'une solution d'un composé
10 organique porteur d'au moins un groupe amino primaire ou secondaire, cette réaction étant conduite à une température comprise entre -50°C et $+50^{\circ}\text{C}$, en présence d'une base qui est préférentiellement le carbonate de sodium ou de potassium. L'unité aryl-triazénique obtenue est isolée par
15 les techniques connues. Il est à noter que seule la méthode de diazotation change réellement, le couplage diazoïque pouvant également être conduit comme indiqué en I.1.2°).

2° cas : Fabrication d'une unité 2-nitrobenzylique

20 Les variantes de synthèse sont nombreuses, deux distinctions importantes existent suivant que la nitration d'un cycle aromatique est nécessaire ou non pour parvenir à une structure 2-nitrobenzyle spécifique (ceci est fonction des produits commerciaux sources).

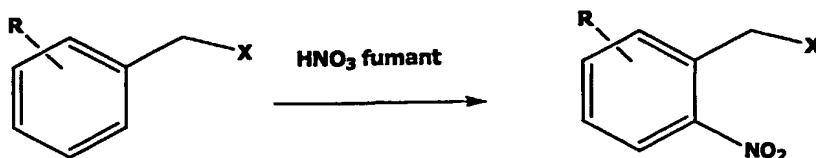
25

1.- Premier mode de mise en œuvre : nitration.

1°) Un premier type de structure est créé par nitration de composés benzyliques substitués selon une forme apte à promouvoir au moins la nitration en position
30 ortho du groupe benzylique. Une telle nitration est réalisable selon les conditions connues de l'Homme du Métier qui sont l'emploi d'acide nitrique dilué ou concentré, seul ou combiné avec l'acide sulfurique concentré, l'anhydride acétique ou encore l'emploi de sel
35 de nitronium (NO_2BF_4 , $\text{NO}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ par exemple en solvants organiques aprotiques), de nitrites (par exemple NaNO_2 en présence d'acide trifluoroacétique), d'esters d'acide nitrique (nitrate d'éthyle, par exemple, utilisé en

conditions alcalines ou avec un acide de Lewis), de N_2O_5 dans CCl_4 en présence de P_2O_5 en milieu anhydre, dans des conditions de température ou de durée appropriées à la réactivité du cycle aromatique.

5



10

$X = \text{halogène, OH...}$

2°) Un second type de structure est créé par nitration de composés benzéniques dont au moins une position nitrable est adjacente à une fonction précurseur d'un méthylène substitué. Parmi ces fonctions, les fonctions réductibles (aldéhyde, cétone, amide, acide carboxylique, nitrile, imine, hydrazone, oxime, époxyde...) sont des fonctions préférées, la réduction d'une telle fonction devant être réalisée dans des conditions où un groupe nitro aromatique est préservé ; il faut donc proscrire, notamment, l'emploi conjoint de métaux et d'acide (par exemple Zn et HCl), de conditions d'hydrogénation catalytique, de AlH_3-AlCl_3 , $TiCl_3$, $LiAlH_4$, $NaBH_4 + NiCl_2(PPh_3)$, $NaBH_4 + CoCl_2$.

25

2.- Deuxième mode de mise en œuvre : pas de nitration :

Un troisième type de structure est créé par modification de dérivés o-nitrotoluène. Les techniques appropriées connues de l'Homme du Métier sont, par exemple, la bromation d'un o-nitrotoluène en présence de N-bromosuccinimide ou le traitement, en solvant organique polaire (tel que le DMSO, par exemple) de dérivés de l'o-nitrotoluène avec le paraformaldéhyde en présence de bases fortes (telles que, par exemple, KOH, potassium de tertiobutylate, le Triton B, DBU, les guanidines) pour aboutir à des dérivés du 2-(nitrophényl)éthyle.

35

II.- SECONDE ETAPE : AMENAGEMENT STRUCTURAL

De manière générale, lorsque le squelette de l'unité photoclivable obtenu à l'issue de la première étape présente des fonctions aptes à fixer directement une unité polymérisable telle que définie selon l'invention, alors il n'est pas indispensable de modifier la structure chimique de ce squelette et l'on passe alors directement à la troisième étape du procédé. Dans le cas contraire, l'Homme du Métier est apte à mettre en œuvre les réactions nécessaires pour être en mesure de fixer cette unité polymérisable lors de la troisième étape du procédé.

III.- TROISIEME ETAPE : ASSOCIATION DES UNITES POLYMERISABLES AUX UNITES PHOTOCCLIVABLES:

1^{ER} CAS : unités polymérisables de type VINYLIQUE

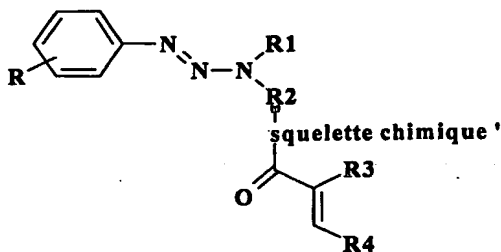
On considérera ici toutes les unités vinyliques décrites précédemment, à savoir celles polymérisables par voie radicalaire (formule IV), par voie cationique (éthers vinyliques selon la formule VI et les dérivés styréniques) ou par voie anionique.

A partir du squelette chimique entourant la ou les unités photoclivables, il y a deux variantes pour associer les unités vinyliques aux unités photoclivables. Une première variante pour allonger le squelette et y inclure une ou plusieurs fonctions polymérisables vinyliques est un processus au cours duquel la fonction vinylique est créée.

L'autre variante consiste à greffer des unités vinyliques préexistantes.

1°) Première variante : création de la fonction vinylique:

Il s'agit de préférence de créer une fonction vinylique de type acryloyle illustrée ci-dessous dans le cas d'une unité photoclivable de type aryl-triazène



5

Cette variante de création de la fonction acryloyle consiste à mettre en œuvre une réaction du type substitution nucléophile sur un carbone acryloyle. Différents agents nucléophiles sont utilisables, on distinguera si nécessaire les possibilité applicables aux aryl-diazos, en particulier aux arylazophosphonates et aryltriazènes, et aux benzyles, en particulier aux 2-nitrobenzyles.

1°) 1) L'agent nucléophile est un groupe O-R comme c'est le cas pour:

- a) l'attaque d'un alcool ou d'un alcoolate sur des halogénures d'acryloyle, préférentiellement réalisée en présence d'une base telle que la pyridine ;

- b) l'attaque d'un alcool sur un anhydride d'acryloyle, de préférence catalysée par une base telle que la pyridine ou la 4-(N,N-diméthylamino)pyridine (DMAP) ;

- c) l'attaque d'un alcool sur un acide acrylique:

• pour les aryl-diazos: les réactions d'estérification sont abondantes dans la littérature et l'Homme du Métier peut s'y référer, avec comme réserve d'exclure les estérifications réalisées dans des conditions de catalyse acide. Les conditions préférées incluent les activations de fonctions acide en fonctions ester du 2-pyridinethiol, en présence d'iodure de 1-méthyl-2-chloropyridinium, en présence d'agents déshydratant notamment pris dans le groupe : dicyclohexylcarbodiimide (DCC), diisopropylcarbodiimide (DIPC) combiné au 4-diméthylamino-pyridinium tosylate (DPTS), N,N'-carbonyldiimidazole, 1,1'-carbonylbis(3-méthylimidazolium), alkylchloroformate et triéthylamine, di-2-pyridylcarbonate, di(2-pyridyl)-

dithiocarbonate, 1-hydroxybenzotriazole, pentafluorophényl diphénylphosphinate, diéthylazodicarboxylate et triphénylphosphine, Amberlyst-15

- pour les benzyles : en raison de leur meilleure stabilité en milieu acide, on pourra mettre en œuvre, en sus des méthodes d'attaque exposées ci-avant pour les aryl-diazos, des méthodes bien connues, telles que notamment catalyse acide (H_2SO_4 , acide para-toluène sulfonique), distillation et/ou distillation azéotropique.

10 - d) l'attaque d'un alcool sur un acrylate (réaction de transestérification) :

- pour les aryl-diazos : les modes de réalisation incluant une catalyse acide sont proscrits ; en revanche, les modes de traitement préférés incluent des réactions de transestérification en présence de catalyseurs tels que des titanates, des oxydes et esters d'étain tels que $Bu_2Sn(OMe)_2$, $(Bu_2SnCl)_2O$, le dilaurate de dibutylétain, $BuSn(O)OH$, ou encore $Zn(CH_3COO)_2$. On pourra également envisager des conditions de catalyse basique en présence de triéthylamine ou encore de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène ;
- pour les benzyles : en plus des réactions exposées ci avant, les transestérifications sous catalyse acide sont possibles ; on retiendra notamment comme catalyseur : acide para-toluène sulfonique, acide sulfurique, acide borique, acide (pyro)phosphorique, acide phosphonique, résines échangeuses telles que, par exemple, DOWEX 50X2-100.

1°)2) L'agent nucléophile est un groupe oxycarbone -OCOR, comme c'est le cas pour :

- 30 l'attaque des sels d'acides carboxyliques sur des halogénures d'acryloyle en présence de pyridine ou de triéthylamine ou de résines échangeuses d'ions porteuses de groupes amino tertiaires ou ammonium quaternaire, des acides de Lewis tels que $FeCl_3$, $AlCl_3$ ou une combinaison de ces éléments.

1°)3) L'agent nucléophile est un groupe -S-R, selon des modes semblables aux modes de réalisation 1°)a), 1°)b),

1°1)c) et 1°1)d).

1°)4) L'agent nucléophile est un groupe NR₂ comme c'est le cas pour:

- 5 - a) l'attaque d'une amine selon un mode 1°1)a) ;
 - b) l'attaque d'une amine selon un mode 1°1)b) ;
 - c) l'attaque d'une amine selon un mode 1°1)c), en particulier les modes de réalisation en présence d'agent déshydratant tel que des sels de pyridinium, de Bu₃N ou les
10 réactions conduites en présence de Ti(Obu)₄;
 • pour les benzyles : on pourra en outre envisager le traitement à chaud d'acide acrylique en présence d'amides d'acides carboxyliques ou sulfoniques, le traitement en présence de trialkylaminoborane, en présence d'acides de
15 Lewis tels que notamment FeCl₃, ZnCl₂, dihydrogène phosphate de potassium, de sodium, d'ammonium, BF₃-Et₂O ;
 - d) l'attaque d'un sel d'ammonium d'une amine primaire, avec un acrylamide éventuellement en présence d'agents complexants tel que BF₃ ;
20 - e) l'attaque d'un amide sur un halogénure d'acryloyle en présence d'une base telle que la pyridine.

1°)5) L'agent nucléophile est un groupe -NHCOR comme c'est le cas pour l'attaque d'un amide sur un halogénure
25 acryloyle selon un mode 1°1)a).

2°) Deuxième variante : greffage d'unités vinyliques:

30 Dans certains modes de mise en œuvre de l'invention l'unité polymérisable vinylique est déjà présente sous sa forme appropriée dans la molécule venant se greffer sur l'unité photoclivable.

35 Pour ce faire, suivant la nature de l'unité vinylique, diverses méthodes peuvent être mises en œuvre. Cependant, en regard du premier mode de rattachement de la fonction acrylique exposé précédemment, l'invention comprend un mode général de greffage de la fonction vinylique via l'ensemble des mécanismes exposés dans le premier mode de rattachement, au cours duquel on a créé la

fonction acrylique. Ce mode général suppose la réaction entre une molécule ou une macrochaîne organique ayant préférentiellement à une ou plusieurs extrémités de celui-ci, une ou plusieurs fonctions vinyliques dans une forme
5 qui est la même que celle se trouvant au sein de la structure désirée du monomère photosensible et à une autre extrémité une fonction réactive F1 et une molécule ou macrochaîne pré-synthétisée portant une ou plusieurs unités aryl-diazos ou benzyles reliées par divers squelettes
10 chimiques, et à au moins une extrémité une fonction réactive F2. (F2 est antagoniste de F1 selon le premier mode de rattachement d'une fonction acrylique, c'est-à-dire que, dans les conditions exposées précédemment, F1 et F2 peuvent réagir pour former un pont covalent F1-F2).

15 On peut, par exemple, faire réagir une molécule incluant une unité aryl-triazénique, reliée par un squelette chimique approprié à une fonction hydroxyle -OH, à une molécule porteuse à ses extrémités d'une fonction oléfinique polymérisable et d'une fonction acide
20 carboxylique en présence d'un activateur de fonction acide carboxylique (DCC) servant au greffage de l'acide carboxylique sur la fonction hydroxyle.

A l'ensemble des modes de greffage dérivés des mécanismes explicités précédemment en 1°) pour le premier
25 mode de rattachement de la fonction acryloyle s'ajoutent également deux autres types de réactions:

2°) 1) La formation de liens de type carbamate, comme c'est le cas pour:

30 a) L'attaque d'un nucléophile sur un isocyanate ou sur un isothiocyanate, donnant des liens par exemple uréthane ou urée lorsqu'il s'agit respectivement de l'attaque d'un alcool ou d'une amine sur un isocyanate. Une telle réaction peut être communément catalysée par des
35 catalyseurs tels que le DABCO ou des catalyseurs à base de métaux tels que par exemple : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, le dilaurate de dibutylétain, $\text{BuSn}(\text{O})\text{OH}$ ou $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

b) La réaction de dérivés du phosgène, tel qu'un

chloroformiate ROCOCl sur un alcool ou une amine ou un autre groupe nucléophile. On peut alors obtenir un carbonate ou un uréthane selon un mode préféré de catalyse nucléophile comme en 1°)b).

5 c) Les réactions de type transestérification conduites entre un attaquant nucléophile de type par exemple alcool ou amine sur un précurseur de carbamate du type par exemple phénylcarbonate ou phényluréthane, une telle réaction étant préférentiellement catalysée en
10 présence d'un catalyseur du type de ceux cités précédemment en 2°)1)a).

2°)2) La formation de liens β -hydroxyesters,
tels que notamment ceux obtenus par attaque nucléophile
15 d'un anion carboxylate sur un oxirane ; cette réaction étant préférentiellement conduite sous catalyse nucléophile en présence de catalyseurs comme notamment la triéthylamine, la N-méthylmorpholine, la N-méthylpyrrolidine, la N,N-diméthylbenzylamine, des résines
20 échangeuses d'ions porteuses de sites amine tertiaire ou ammonium quaternaire et plus particulièrement référencées comme résines échangeuses d'anions base faible et/ou forte comme la Dowex 44, ces catalyseurs étant employés seuls ou en présence de co-catalyseurs tels q'un acide de Lewis, par
25 exemple FeCl_3 ou CrCl_3 , ou du type $\text{Zn}(\text{OOC-C}_7\text{H}_{15})_2$ ou $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, cependant des catalyses acides sont envisageables pour les o-nitrobenzyles (par exemple acide trifluoroacétique).

30

2^E CAS : unités polymérisables de type OXIRANE

On considérera ici toutes les unités oxiranes décrites précédemment, à savoir celles polymérisables par
35 voie cationique (formule V) et par voie anionique.

De même que pour les unités vinyliques, les deux variantes pour lier une unité oxirane à une unité photoclivable sont soit la création d'une unité oxirane sur le squelette de l'unité photoclivable, soit le greffage.

1°) Première variante : création d'une fonction oxirane :

Une première façon de créer une fonction oxirane
5 consiste en le traitement d'une fonction halohydrine
suivant un mode de substitution nucléophile du deuxième
ordre, par une base telle que, par exemple, NaOH en
présence par exemple d'eau ou de diméthylsulfoxyde. On
pourra également mettre en œuvre la déshydratation d'une
10 fonction 1,2-diol par traitement avec le diméthylcétal de
DMF ou l'azodicarboxylate de diéthyle en présence de PPh₃.

Une deuxième façon, préférentiellement appliquée aux
unités de type benzyle pour lesquelles elle constitue une
méthode de choix, consiste en l'époxydation d'une oléfine
15 en présence d'un réactif peroxydique, parmi lesquels on
préférera l'acide m-chloroperoxybenzoïque ou l'acide 3,5-
dinitropéroxybenzoïque. L'usage de peroxyde d'hydrogène ou
d'hydroperoxyde de tert-butyle en présence d'une solution
alcaline ou l'emploi du Triton B ($\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{Me}_3\text{OH}^-$) est
20 également une façon préférée, pour des substrats benzyles
ou aryltriazenes, ou encore le traitement d'oléfines avec un
peroxyde d'alkyle et catalysée par un complexe de Vanadium,
Titane ou Cobalt. Dans le cas des unités benzyles
présentant à une extrémité du squelette chimique une unité
25 du type alcool allylique, il est possible de réaliser la
synthèse d'une fonction oxirane en présence d'hydroperoxyde
de tert-butyle, de tétraisopropoxyde de titane et un
tartrate de dialkyle dans les conditions de Sharpless ou
encore de la combinaison Re_3O /peroxyde de
30 bis(triméthylsilyle)/ H_2O_2 .

Une troisième façon applicable aux unités
photoclivables benzyles et aryldiazos est le traitement
d'un alcoolate ou d'un phénate, généré à une extrémité du
squelette lié à l'unité photoclivable, avec une
35 épihalohydrine ou tout dérivé semblable. Une façon dérivée
est le traitement d'un acide carboxylique, ou de préférence
son sel, par exemple de sodium, ou toute autre fonction
équivalente comme par exemple les acides sulfoniques, avec

une épihalohydrine en présence, par exemple, de sels d'ammonium quaternaire comme le chlorure de benzyltriméthylammonium ou encore en présence de résines échangeuses d'ions référencées comme résines échangeuses d'anions base faible - base forte.

Une quatrième façon applicable aux unités photoclivables benzyles et aryldiazos, préférentiellement aux aryltriazènes, est le traitement d'un aldéhyde ou d'une cétone à au moins une extrémité du squelette lié à l'unité photoclivable par un ylure de soufre tel que, par exemple, le diméthyloxosulfonium méthylure ou le diméthylsulfonium méthylure.

2°) Deuxième variante : greffage d'unités oxiranes:

On citera ci-après, non limitativement, plusieurs façons d'opérer ce greffage.

Une première façon, exposée ci-dessus dans le 1°) mais applicable ici car on y détruit une fonction oxirane présente sur un réactif pour la recréer ensuite au cours de la réaction, est le traitement d'un alcoolate ou d'un phénate, généré à au moins une extrémité du squelette lié à l'unité photoclivable, avec une épihalohydrine. L'alcoolate peut être généré en présence par exemple d'hydrure de sodium ou en utilisant des solutions, notamment aqueuses de NaOH ou KOH, en présence éventuellement d'une amine tertiaire (par exemple, triéthylamine, tributylamine) ou un sel d'ammonium (par exemple bromure de tétrabutylammonium) ou d'une résine échangeuse d'ions. Une façon dérivée est le traitement d'un acide carboxylique, ou de préférence son sel, par exemple de sodium, ou toute autre fonction équivalente comme, par exemple, les acides sulfoniques, avec une épihalohydrine en présence par exemple de sels d'ammonium quaternaire, comme le chlorure de benzyltriméthylammonium, ou de résines échangeuses d'ions référencées comme résines échangeuses d'anions base faible - base forte.

Une deuxième façon consiste en le traitement d'un

alcool avec l'épichlorhydrine, ou toute épihalohydrine ou tout dérivé 1,2-époxy, en présence d'un catalyseur du type trialkoxyde d'aluminium, préférentiellement en C1-C4, du type isopropoxyde d'aluminium, par exemple, et d'un co-
 5 catalyseur acide, comme par exemple H₂SO₄, suivi d'une élimination en conditions alcalines.

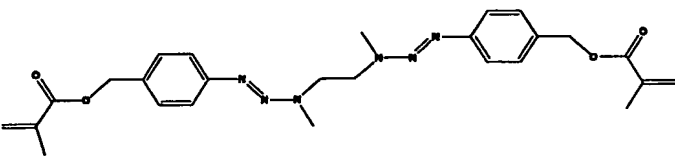
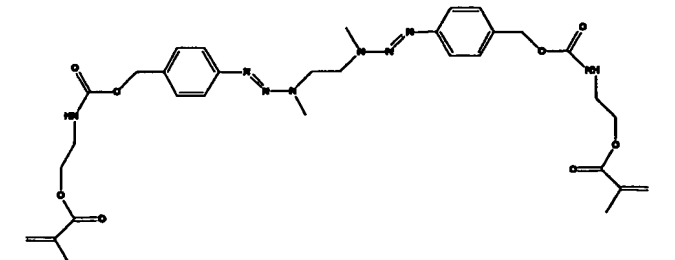
Une troisième façon est le traitement d'un alcool avec une épihalohydrine, en présence de ZnCl₂/H₂SO₄ ou de ZnCl₂/BF₃.Et₂O suivi d'une élimination en conditions
 10 alcalines. SnCl₄ ou BF₃.Et₂O sont des réactifs également utilisables dans des conditions semblables.

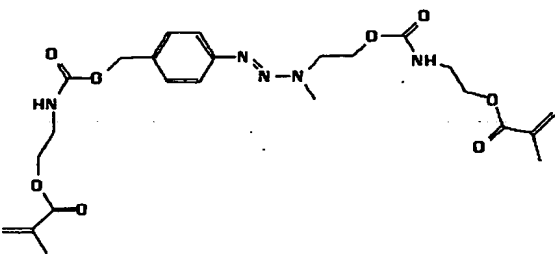
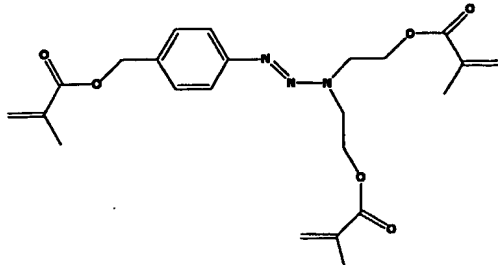
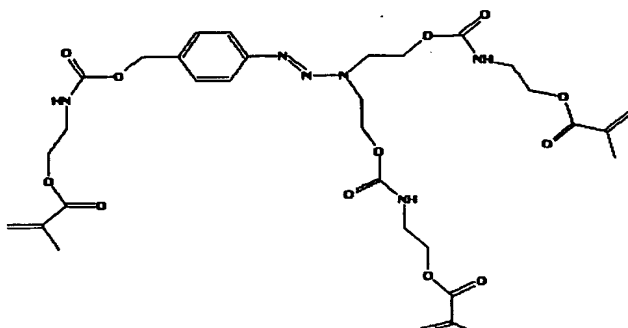
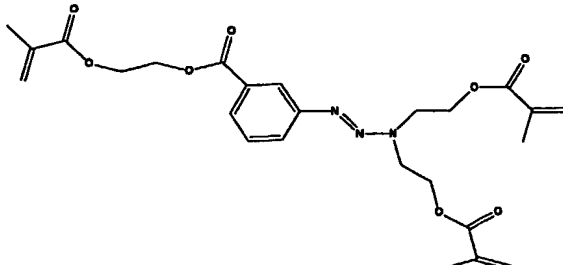
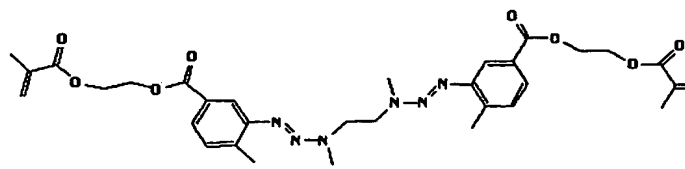
Une quatrième façon est le traitement de groupes halogénures benzyloxy (portés par le squelette de l'unité photoclivable) avec le glycol ou ses dérivés en présence
 15 d'hydruure, notamment d'hydruure de sodium, dans un solvant tel que le THF, l'acétonitrile ou le DMF, éventuellement en présence d'un sel d'ammonium quaternaire, comme par exemple l'iodure de tétrabutylammonium.

20

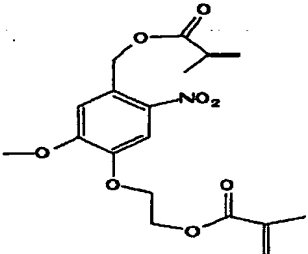
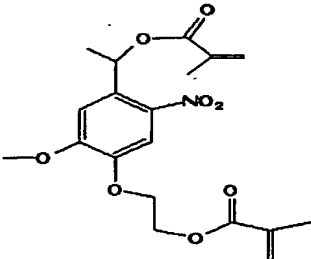
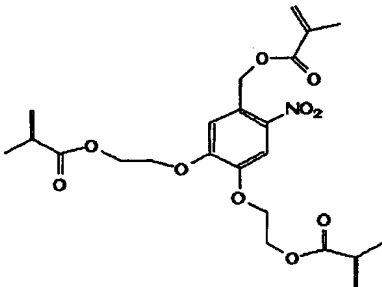
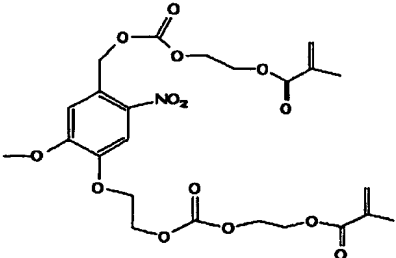
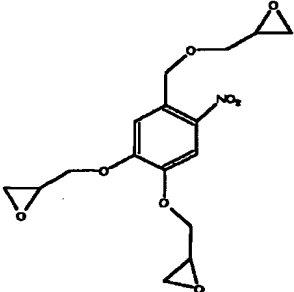
On trouvera ci-après des exemples de monomères bifonctionnels incorporant des unités photoclivables et polymérisables répondant aux définitions données précédemment et synthétisés selon les techniques exposées ci-avant.

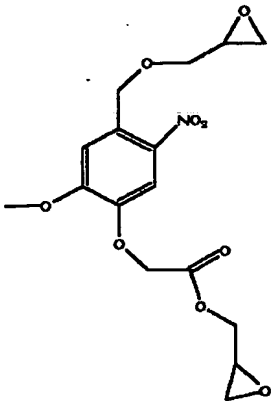
25

| Structure | Nom | Réf |
|---|---|-----|
|  | 1,2-Bis[1-(4''-methacrylatemethyl)-phenyl-3-methyl]triaz(1)ene-ethane | AT1 |
|  | 1,2-Bis[1-(4'-(methacrylate-ethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3-methyl]triaz(1)ene-ethane | AT2 |

| Structure | Nom | Réf |
|---|---|-----|
|  | 1-(4'-(methacrylate-ethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3-(((methacrylate-ethyl)aminocarbonyloxyethyl)-3-methyl-triaz(1)ene | AT4 |
|  | 1-(4'-methacrylatemethyl)phenyl-3,3-di(2''-methacryloylethyl)-triaz(1)ene | AT5 |
|  | 1-(4'-(methacrylate-ethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3,3-di(((methacrylate-ethyl)aminocarbonyloxyethyl)-triaz(1)ene | AT6 |
|  | 1-(3'-methacrylate-ethyl carboxyphenyl)-3-di(2''-methacrylate-ethyl)triaz(1)ene | AT7 |
|  | 1,2-Bis[1-(3''-methacrylate-ethylcarboxyphenyl)-3-methyl]triaz(1)ene-ethane | AT8 |

| Structure | Nom | Réf |
|-----------|---|------|
| | 1-(3'-ethyl glycidyl ether carboxyphenyl)-3-(ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene | AT9 |
| | 1-(3'-ethyl glycidyl ether carboxy-6'-methylphenyl)-3-(ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene | AT10 |
| | 1-(4'-methyl glycidyl ether)-3-(ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene | AT11 |
| | 2-methacrylatemethyl-5-(3'-(2''methacrylate-ethyl)-3'-methyl)triaz(1)ene-thiophene | AT12 |
| | 1,5-bis[4'-(methacrylatemethyl)phenylazomethyl-phosphonate]-diethylene glycol | AAP1 |
| | 1,5-bis[4'-(methyl glycidyl ether)phenylazomethyl-phosphonate]-diethylene glycol | AAP2 |

| Structure | Nom | Réf |
|---|--|-----|
|  | 2-Methyl-acrylic acid 5-methoxy-4-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-benzyl ester | NT1 |
|  | 2-Methyl-acrylic acid 1-{5-methoxy-4-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-phenyl}-ethyl ester | NT2 |
|  | 2-Methyl-acrylic acid 4,5-bis-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-benzyl ester | NT3 |
|  | 2-Methyl-acrylic acid 2-(5-methoxy-4-{2-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxycarbonyloxy]-ethoxy}-2-nitro-benzyloxycarbonyloxy)-ethyl ester | NT4 |
|  | 2-[2'-nitro-4',5'-di(oxymethyloxirane)]benz yloxymethyloxirane | NT5 |

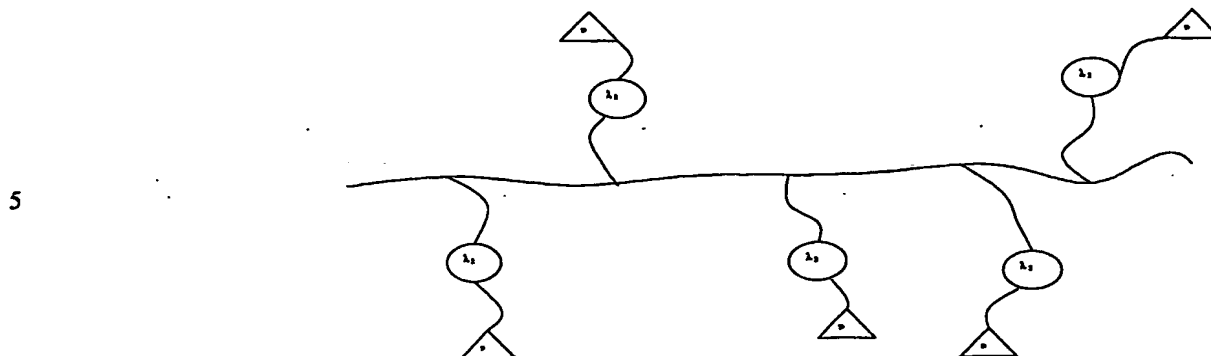
| Structure | Nom | Réf |
|---|---|-----|
|  | (2-Methoxy-5-nitro-4-oxiranylmethoxymethylphenoxy)-acetic acid oxiranylmethyl ester | NT6 |

Dans une variante particulièrement avantageuse de
 5 l'invention, le monomère bifonctionnel est de taille
 oligomère ou prépolymère ou polymère, possède
 éventuellement plus de deux unités polymérisables et a une
 structure complexe définie, dite « contrôlée », c'est-à-
 dire que les conditions et paramètres de synthèse de ces
 10 composés particuliers permettent d'obtenir la structure
 recherchée.

L'utilisation de tels monomères bifonctionnels dans
 la composition adhésive selon l'invention présente des
 avantages vis à vis du contrôle de la viscosité de la
 15 composition et permet de réduire le phénomène bien connu de
 retrait de polymérisation et ses inconvénients.

On présentera ci-après plus particulièrement deux
 aspects que l'on retrouvera dans les exemples de composés
 bifonctionnels et de compositions adhésives selon
 20 l'invention.

A- Selon un premier aspect de cette variante
 avantageuse, le monomère bifonctionnel est un polymère
 linéaire possédant une structure ramifiée en peigne, où les
 unités photoclivables ainsi que les unités polymérisables
 25 sont préférentiellement disposées sur les ramifications en
 peigne de la chaîne principale linéaire du polymère. Un tel
 monomère bifonctionnel peut être schématiquement décrit
 ainsi :



10 Où λ_2 est une unité photoclivable choisie parmi les unités photoclivables décrites ci-avant ou toute autre unité photoclivable photosensible à une longueur d'onde λ_2 et où $\triangle P$ est une unité polymérisable choisie parmi celles décrites ci-avant.

15 Dans une première alternative préférée, la chaîne polymère linéaire principale sera une chaîne dont la structure pourra être choisie parmi une grande variété de structures possibles comme notamment poly(éther), poly(ester), poly(acrylate), poly(amide), poly(acrylamide),
 20 poly(imide), poly(styrène), poly(uréthane), poly(carbonate), poly(siloxane), poly(époxyde), poly(phtalamide), poly(éthersulfonate), poly(alcène), poly(aryltriazène), poly(arylazophosphonate), poly(o-nitrobenzyle) et tout autre squelette classique en
 25 technique de polymérisation et compatible afin d'être éventuellement modifié structurellement pour permettre le greffage de chaîne ou de substituants dont les squelettes chimiques sont constitués d'au moins une unité photoclivable liée à au moins une unité polymérisable, la
 30 liaison entre la ou les unités photoclivables et la ou les unités polymérisables étant réalisée d'une manière conforme aux définitions des monomères bifonctionnels de l'invention, apte sous une irradiation de longueur d'onde λ_2 à photorompre les ramifications de la chaîne linéaire
 35 principales du polymère qui se délie ainsi du réseau polymère réticulé obtenu après polymérisation de la composition adhésive.

Dans une seconde alternative, les ramifications

comportant une ou plusieurs unités photoclivables et une ou plusieurs unités polymérisables pourront être synthétisées en deux ou trois étapes, semblablement au schéma général de synthèse des monomères bifonctionnels exposé précédemment, par exemple synthèse de l'unité photoclivable directement sur la chaîne polymère plurisubstituée ou polyramifiée suivi d'une modification structurale et/ou suivi du rattachement des unités polymérisables ou par exemple greffage de l'unité photoclivable pré-synthétisée et rattachement des unités polymérisables ou greffage de l'entité « unité photoclivable-unité polymérisable ».

Avantageusement, dans un mode préféré des deux précédentes alternatives, la chaîne linéaire principale disposera de substituants ou sera modifiée de manière à être pourvue de substituants apte à établir un lien covalent avec une chaîne dont le squelette chimique sera constitué d'au moins une unité photoclivable liée à au moins une unité polymérisable, la réalisation de ce lien covalent étant effectué selon les modes de synthèse exposés précédemment pour le greffage des unités polymérisables vinyliques.

A-a) Dans une réalisation particulière, les ramifications possèdent aux extrémités des fonctions polymérisables de type vinylique.

Une façon préférée de réaliser le greffage sera une synthèse « in one pot » où le rattachement de l'unité vinylique est immédiatement suivi du greffage de la branche « unité(s) photoclivables(s) - unité(s) vinylique(s) », les deux étapes successives reposant sur les réactions de greffage décrites précédemment pour les unités vinyliques. Plus précisément, le squelette de l'unité photoclivable est terminé par deux fonctions antagonistes, par exemple, l'une de ces fonctions sera typiquement -OR, -OCOR, NR₂ tandis que l'autre fonction sera essentiellement un acide ou un ester carboxylique.

La méthode de préparation d'un tel monomère consiste à réaliser, dans un premier temps, la synthèse ou le greffage d'une fonction vinylique par une réaction de substitution

nucléophile sur un carbone acyle. Dans le cas d'une fonction acide, la réaction est préférentiellement conduite en présence d'agents déshydratants tel que, notamment, le 2-pyridinethiol, l'iodure de 1-méthyl-2-chloropyridinium, le dicyclohexylcarbodiimide, le N,N'-diisopropylcarbodiimide, le N,N'-carbonyldiimidazole, le 1,1'-carbonylbis(3-méthylimidazolium) triflate, le di-2-pyridyl carbonate, le 1-hydroxybenzotriazole, un agent d'acylation du type Pyridine/Chlorure de Tosyle ou SOCl₂/DMF, préférentiellement l'iodure de 1-méthyl-2-chloropyridinium, le 2-pyridinethiol, le dicyclohexylcarbodiimide, le N,N'-diisopropylcarbodiimide. Dans le cas d'une fonction ester, la réaction est une transestérification que l'on conduira préférentiellement en présence de catalyseurs tels que des titanates, des oxydes et esters organiques d'étain tels que ceux cités ci-avant, selon un mode de catalyse basique en présence de bases non-ioniques autorisant des conditions opératoires douces tels que des amines (par exemple triéthylamine, 1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridine, 4-diméthylaminopyridine), des amidines (par ex., 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène), des guanidines (par ex., 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène, 1,1,3,3-tétraméthyl-guanidine, 1,3-diphénylguanidine), les triamino(imino)-phosphoranes ; de manière préférée en présence de dérivés de guanidines, notamment des bisguanidines comme décrit dans *Tetrahedron Letters* 39 (1998), 2743-2746, des polyguanidines solubles ou supportées sur support silice ou polystyrène décrit dans *Reactive & Functional Polymers* 48 (2001), 65-74.

Dans un deuxième temps, on procède au greffage de l'entité unité photoclivable/unité vinylique, obtenue après la première étape, à un substituant de la chaîne polymère linéaire principale, ledit substituant étant terminé par une fonction antagoniste à une fonction extrémité de l'entité unité photoclivable/unité vinylique. Les conditions opératoires seront donc semblables à celles de la première étape de la méthode.

A-b) Dans une autre réalisation particulière, les

ramifications possèdent aux extrémités des fonctions polymérisables de type vinylique ou oxirane.

Une façon préférée de réaliser le greffage sera une synthèse en trois étapes ; la première étape consiste à greffer le squelette de l'unité photoclivable aux substituants de la chaîne principale, la deuxième est la modification structurale du squelette chimique greffé (ou greffon), la troisième est le rattachement de l'unité polymérisable, par création ou greffage. Selon cette réalisation, le greffage de la première étape sera la création d'un lien covalent selon les mêmes modes de synthèse exposés précédemment pour le greffage des unités vinyliques. La modification structurale de la deuxième étape sera une transformation faisant apparaître en extrémité du greffon une fonction « antagoniste » (telle que désignée précédemment F1 et F2) permettant la création ou le greffage lors de la troisième étape d'unités polymérisables selon les modes généraux de synthèse explicités précédemment pour les unités vinyliques et oxiranes ou bien selon les modes plus particuliers données en A-a) dans la première réalisation particulière de ce premier aspect de cette variante avantageuse de l'invention.

Les transformations préférées de la deuxième étape sont les méthodes générales de réduction des dérivés insaturés carbone-hétéroatome (O ou N) par attaque du carbone ou de l'hétéroatome, qui permettent de créer des fonctions « antagonistes », à condition qu'elles soient compatibles avec les squelettes chimiques (chaîne polymère, unité photoclivable, etc.). Des réactifs de choix sont, par exemple, LiAlH_4 , NaBH_4 , AlH_3 , NaBH_4 dans l'isopropanol, le triacétoxyborohydrure de sodium, $\text{Li}(\text{Et}_3\text{CO})_3\text{AlH}$, ZnBH_4 dans le THF, ou NaBH_4 dans l'éthanol aqueux en présence de CeCl_3 . Suivant la nature de la chaîne polymère, l'isopropoxide d'aluminium dans l'isopropanol est une méthode applicable pour la réduction des cétones. Les réactifs dérivés des boranes tels que par exemple, BH_3 -THF, BH_3 -triéthylamine, BH_3 - Me_2S , le 9-BBN seront généralement adaptés, dans la

plupart des cas, à la réduction des composés carbonylés pour l'obtention de fonctions alcool en présence d'unités photoclivables telles qu'aryltriazène ou 2-nitrobenzyle..

Les réactifs précédemment cités, et plus généralement les
5 dérivés d'hydrure métalliques correctement sélectionnés, pourront aussi être utilisés pour créer des fonctions alcool ou amine, à partir de fonctions imines, de bases de Schiff, nitrile, époxyde, dérivés d'acide carboxyliques à l'exclusion des groupes nitro si une fonction 2-
10 nitrobenzyliques est présente (ainsi LiAlH_4 n'est pas utilisable dans ce cas de figure)

D'autres transformations peuvent être mises en œuvre pour la deuxième étape :

- la génération de fonctions « antagonistes » peut aussi
15 être réalisée, suivant la nature de tous les squelettes chimiques présents, par l'usage de composés organométalliques s'additionnant sur des fonctions carbonyle, carbonyle α, β insaturés, imine, acide et dérivés ou encore, oxirane. Les réactifs préférés sont : les
20 réactifs de Grignard, éventuellement en présence de LiOCl_4 , $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, toluène, benzène, CeCl_3 , TiCl_4 , $(\text{RO})_3\text{TiCl}$, $(\text{RO})_3\text{ZrCl}$, $(\text{R}_2\text{N})\text{TiX}$, notamment lorsque des fonctions particulières sont présentes ; les alkyl- ou aryllithium, les alkylzinc, les allyltrialkylétain en présence de BF_3 ,
25 Et_2O , les allyltrialkylsilanes en présence d'un acide de Lewis, les boranes allyliques ; les conditions de la réaction de Réformatsky (cétone ou aldéhyde, α -halo ester) en présence de Zinc.

- l'hydroboration des oléfines sera une transformation
30 particulièrement préférée, de préférence aux extrémités des squelettes des greffons photosensibles, qui permet la génération dans des conditions douces de fonctions alcool après hydrolyse en présence de NaOH et d'hydroperoxyde. Les réactifs appropriés sont $\text{BH}_3\text{-THF}$, $\text{BH}_3\text{-Me}_2\text{S}$ ou NaBH_4 combiné
35 à BF_3 , Et_2O , le 9-BBN, mono/dialkylboranes.

- une transformation applicable, suivant la nature des squelettes chimiques, sera l'hydrolyse des imines, bases de Schiff ou isocyanates, éventuellement suivant une catalyse

acide ou basique, pour la génération de fonction amine en extrémité des greffons photoclivables.

- une transformation particulièrement préférée pour l'obtention de fonction amine primaire ou secondaire consiste à convertir un dérivé halogénure de 2-nitrobenzyle en, par exemple, aminométhyl-2-nitrobenzène par traitement avec le potassium de phtalimide suivi d'une hydrazinolyse, ou en N-substitué aminométhyl-2-nitrobenzène, par substitution en présence de l'amine N-substituée correspondante.

Des exemples de tels composés prépolymères bifonctionnels, du type polymère linéaire polysubstitué, sont :

- Poly[{14-(2'-aminoacylethyl)-6-(hydroxyméthyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(2'-4'-aminoacylethyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-aminoacylhexyl)-6-(hydroxyméthyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-aminoacylhexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-(4''-aminoacylphenyl)méthylphenyl)-6-(hydroxyméthyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-(4''-aminoacylphenyl)méthylphenyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-(4''-aminoacylcyclohexyl)méthylcyclohexyl)-6-(hydroxyméthyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-(4''-aminoacylcyclohexyl)méthylcyclohexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}]

où tous ces polymères sont estérifiés sur le groupe hydroxy en position 6 de la chaîne copolymère par des groupes du type :

- -oxycarbonyl-3-[3'-(2''-(methacrylate)ethyl)-3'-méthyl-triazene] phenyl
- oxycarbonyl-ethyloxy-(1-methoxy-3-(methacrylateméthyl)-4-nitro)phenyl.

Les composés du type polymère linéaire polysubstitué préférés sont :

- Poly[{14-(4'-méthylaminoacylcyclohexyl)-6-(hydroxyméthyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-méthylaminoacylcyclohexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],

• Poly[{14-(4'-aminoacylbutyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-aminoacylbutyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],

tous deux étant estérifiés sur le groupe hydroxy en position 6 de la chaîne copolymère par des groupes du type : -oxycarbonyl-3-[3'-(2''-(methacrylate)ethyl))-3'methyl-triazene] phenyl ou encore -oxycarbonyl-ethyloxy-(1-methoxy-3-(methacrylatemethyl)-4-nitro)phenyl.

On prendra comme références respectives pour ces quatre associations préférées : PU1AT1, PU1NT1, PU2AT1 et PU2NT1.

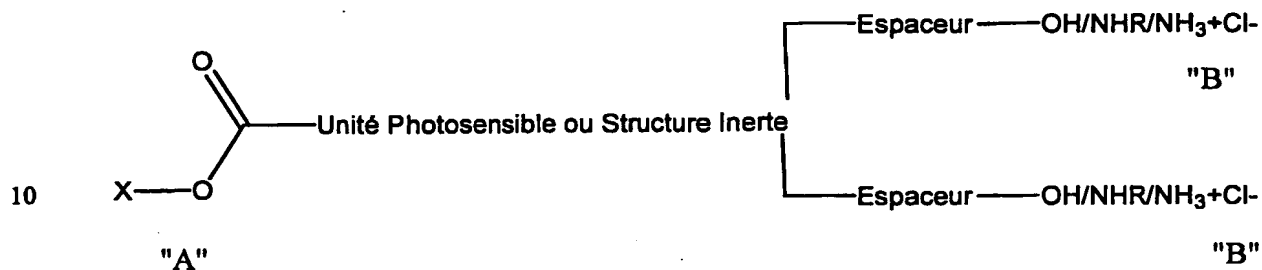
B- Selon un second aspect de la variante où le monomère bifonctionnel est de taille oligomère ou prépolymère, le monomère bifonctionnel sera un polymère hyperramifié dont la structure est issue de la polymérisation par étape d'un monomère de type AB_n, de manière préférée issue de la polymérisation par étapes d'un monomère de type AB₃ ou AB₂, où A et B sont respectivement deux fonctions chimiques différentes capables de réagir ensemble suivant une réaction de condensation ou d'addition pour donner une chaîne polymère présentant des points de ramifications là où chaque fonction B disparaît.

Dans une première alternative, le polymère hyperramifié ainsi désigné possèdera un « cœur » constitué notamment d'unités monomères possédant une ou plusieurs unités photoclivable(s) dans leurs squelettes et une « coquille » autour du cœur dont les ramifications sont constituées d'unités monomères essentiellement inertes du point de vue photochimique, les extrémités des ramifications étant terminées par au moins une unité polymérisable, préférentiellement une seule.

Dans une seconde alternative, le polymère hyperramifié ainsi désigné possèdera un « cœur » constitué notamment d'unités monomères essentiellement inertes du point de vue photochimique et une « coquille » périphérique autour du cœur dont les ramifications sont constituées d'unités monomères possédant une ou plusieurs unités photoclivables dans leur squelettes et terminées aux extrémités de leurs ramifications par au moins une unité

polymérisable, préférentiellement une seule.

La structure générale préférée d'un monomère de type AB₂ apte à polymériser suivant un mode de polymérisation par étape pour donner un polymère hyperramifié tel que celui désigné est :



Les fonctions A et B répondent au critère de fonctions antagonistes et, à ce titre, peuvent être choisies parmi toutes celles décrites précédemment. De manière préférée, A est une fonction dérivée d'acide carboxylique, préférentiellement une fonction acide carboxylique, ester carboxylique, carboxylate, acide carboxylique triméthylsilylé, chlorure d'acyle, et B est une fonction alcool, éventuellement triméthylsilylée, estérifiée, un groupe amino NH₂ ou une amine primaire ou un sel d'ammonium primaire. Les combinaisons préférées sont celles où A est une fonction acide carboxylique ou ester et où B est une fonction alcool ou amino.

Des exemples typiques de monomères AB₂ sont, par exemple, l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (monomère inerte) et le 1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene (monomère photosensible).

Les modes de préparation privilégiés de ces structures hyperramifiées reposent sur l'usage d'agents déshydratants, en particulier si A est une fonction acide carboxylique, tel que, notamment, l'iodure de 1-méthyl-2-chloropyridinium, le dicyclohexylcarbodiimide, le N,N'-diisopropylcarbodiimide, le N,N'-carbonyldiimidazole, le 1,1'-carbonylbis(3-méthyl-imidazolium) triflate, le di-2-pyridyl carbonate, le 1-hydroxybenzotriazole, un agent d'acylation du type Pyridine/Chlorure de Tosyle ou SOCl₂/DMF, préférentiellement l'iodure de 1-méthyl-2-

chloropyridinium, le 2-pyridinethiol, le dicyclohexylcarbodiimide, le N,N'-diisopropylcarbodiimide. Dans le cas où A est une fonction ester, la réaction est une transestérification préférentiellement conduite en présence
5 de catalyseurs tels que des titanates, des oxydes et esters organiques d'étain (notamment ceux déjà cités), selon un mode de catalyse basique en présence de bases non-ioniques autorisant des conditions opératoires douces tels que des amines (par exemple triéthylamine, 1,2,2,6,6-pentaméthyl-
10 pipéridine, 4-diméthylaminopyridine), des amidines (par ex., 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), des guanidines (par exemple 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, 1,1,3,3-tetra-methylguanidine, 1,3-diphénylguanidine), les triamino(imino)-phosphoranes ; de manière préférée, en
15 présence de dérivés de guanidines, notamment des bisguanidines comme décrit dans *Tetrahedron Letters* 39 (1998), 2743-2746, des polyguanidines solubles ou supportées sur support silice ou polystyrène décrit dans *Reactive & Functional Polymers* 48 (2001), 65-74.

20 Une mention particulière est apportée au cas dans lequel les unités photoclivables utilisées sont exclusivement des dérivés benzyliques et plus spécifiquement des dérivés 2-nitrobenzyliques. Dans ce cas, les réactions de polymérisation par étapes, notamment les
25 réactions de polyestérification, seront avantageusement conduites dans des conditions de catalyse acide (en présence d'acide para-toluène sulfonique ou d'acide sulfurique par exemple), en plus des conditions précédentes qui s'appliquent également.

30 Comme indiqué au début de cette partie traitant de cette variante privilégiée des monomères bifonctionnels, les structures seront préférentiellement contrôlées ce qui signifie pour ce deuxième aspect que l'on distinguera la préparation du cœur et de la coquille périphérique. En
35 particulier lorsque le « cœur » est un cœur photoclivable, les méthodes de préparation reposeront sur les méthodes de polymérisation par étapes par addition lente des monomères AB_n à un système de « molécules cœurs » présentes dans le

milieu réactionnel en forte concentration à tout moment par rapport à la concentration de monomères AB_2 réactifs. Ces méthodes de préparation, ou des méthodes dérivées, sont décrites notamment dans *Macromolecules*, 1998, 31, 3790-3801 ;
5 *Macromolecules*, 2001, 34, 7692-7698 ; *Macromolecules*, 2002, 33, 3212-3218 ; *Macromolecules*, 2000, 33, 3099-3104 ; *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, 12, 346-354. Avantageusement, le cœur sera typiquement une molécule photoclivable de type B_n et incluant des fonctions, par exemple aryltriazènes ou 2-
10 nitrobenzyliques, ou une chaîne polymère hyperramifiée comme, par exemple, celle obtenue par la polycondensation du 1-(4'-carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène, du 1-(3'-carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène, ou encore du 1-(3'-carboxy-6'-methylphényl)-3,3-di-(2''-
15 hydroxyéthyl)triazène en présence de N,N'-diisopropylcarbodiimide et d'APTS.

Les modes de préparation préférés mettent en œuvre le rattachement des unités polymérisables aux extrémités des ramifications pour donner le monomère bifonctionnel selon
20 l'invention, selon une étape finale dans laquelle on crée l'unité polymérisable ou l'on greffe cette dernière par rattachement d'une ultime couche de monomères de type AB_n , photosensible ou inerte, déjà porteurs d'unités polymérisables. Cette étape finale est réalisée suivant
25 l'ensemble des possibilités indiquées précédemment dans le procédé de synthèse, selon les compatibilités offertes par la structure chimique des polymères synthétisés, où on préférera :

- pour les unités vinyliques : les possibilités 1°) 1) à
30 1°) 4) pour la création, 1°) 2°) pour le greffage ;

- pour les unités oxiranes : les trois premières façons pour la création ainsi que la première et la troisième façon pour le greffage.

35

Pour la première alternative de structures bifonctionnelles du type polymères hyperramifiés, à savoir cœur photosensible et coquille inerte, on retiendra

notamment les exemples suivants :

- Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- 5 • Poly(1-(4'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(3',5'-dicarboxyphenyl)-3-(2''-hydroxyethyl)-3-methyltriazene),

ω-fonctionnalisés par des extrémités méthacrylates avec l'acide méthacrylique et ses dérivés, comme le 2-
10 hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle, par exemple, ou des extrémités oxiranes de type glycidyle par réaction avec une épihalohydrine, par exemple.

- Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- 15 ω-fonctionnalisé par les dérivés de l'acide méthacrylique et qui sera référencé par PH1AT1

• Poly(1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene), ω-fonctionnalisé par les dérivés de l'acide méthacrylique qui sera référencé par PH1AT2

20 Les exemples de structures hyperramifiées ci-dessus sont parmi les plus simples envisageables, la coquille inerte étant constituée par les unités polymérisables.

D'autres exemples de structures hyperramifiées à cœur photosensible et coquille inerte sont notamment :

- 25 • Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),
- Poly(1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),
- Poly(1-(4'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-30 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),

ω-fonctionnalisés par des extrémités méthacrylates avec l'acide méthacrylique et ses dérivés, comme le 2-
hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle, par exemple, ou des
35 extrémités oxiranes de type glycidyle par réaction avec une épihalohydrine, par exemple.

• Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid), ω-fonctionnalisé par les

- dérivés de l'acide méthacrylique, qui sera référencé par PH2AT1 ;
- Poly(2,5-Bis-chloromethyl-1,3-dinitro-benzene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid), ω -fonctionnalisés par les dérivés de l'acide méthacrylique, qui sera référencé par PH2NT3 ;
 - 5 • Poly((2-Nitro-4,5-bis-oxiranylmethoxy-phenyl)-methanol-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid) ω -fonctionnalisés par les dérivés de l'acide méthacrylique, référencé par PH2NT1.

Pour la deuxième alternative de structures bifonctionnelles du type polymères hyperramifiés, à savoir cœur inerte et coquille photosensible, on retiendra notamment :

- Poly(2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid -co- 1-(3'-carboxyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- 15 • Poly(2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid -co- 1-(3'-carboxy-6'-methyphenyl)-3,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),

ω -fonctionnalisés par des extrémités méthacrylates avec l'acide méthacrylique et ses dérivés, comme le 2-hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate du 2-isocyanatoethyle, par exemple, ou des

20 extrémités oxiranes de type glycidyle par réaction avec une épihalohydrine, par exemple.

- Poly(2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid), ω -fonctionnalisés par un groupe oxycarbonyl-3-[3'-(2''-(methacrylate)ethyl))triazene] phenyl ou -oxycarbonyl-ethyloxy-(1-methoxy-3-(methacrylatemethyl)-4-nitro)phenyl.
- 25

30 EXEMPLES DETAILLES DE SYNTHÈSE DE COMPOSÉS BIFONCTIONNELS

On décrira ci-après de façon détaillée quatre exemples de mise en œuvre du procédé de fabrication de monomères bifonctionnels selon l'invention, tel que décrit

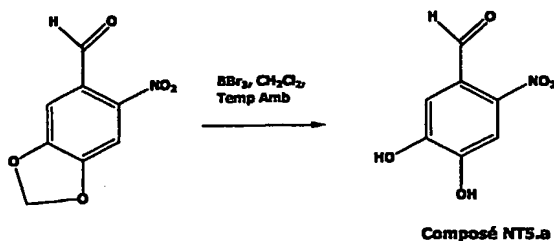
35 précédemment de façon plus générale. Sur la base de ces exemples de synthèse et des techniques exposées à employer, l'Homme du Métier est à même d'obtenir n'importe quel monomère bifonctionnel photoclivable et polymérisable,

répondant aux critères structuraux minima nécessaires à la mise en œuvre de la composition adhésive photosensible selon l'invention

5 I. SYNTHESE DU MONOMERE BIFONCTIONNEL NT5 :

Etape 1 :

10

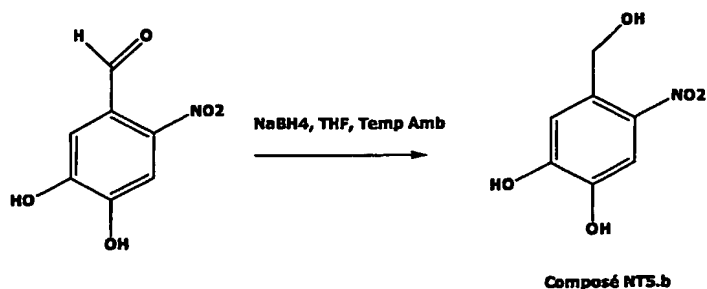


Dans un ballon monocol de 100mL séché à l'étuve, on place 2g de 6-nitropiperonal, puis sous atmosphère inerte, on introduit à 0°C 30mL de BBr₃ (1.0M dans CH₂Cl₂). Le milieu est ensuite agité à température ambiante. 10mL de BBr₃ (1.0M) sont à nouveau ajoutés après 12h et 5mL après 24h. Après 48 h, le milieu réactionnel est transvasé dans une fiole de 1 litre placée dans un bain de glace et 100mL d'eau sont additionnés très lentement. Le mélange est concentré. Le résidu est ensuite repris avec un volume minimum de THF et à nouveau précipité à froid par ajout d'acide chlorhydrique 35%. Le précipité est filtré sur verre fritté et l'opération est répétée au moins 3 fois. Le produit précipité est enfin purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec un éluant (70mL/30mL/5mL éther de pétrole/acétate d'éthyle/éthanol). On obtient 1.28g du composé NT5.a.

30

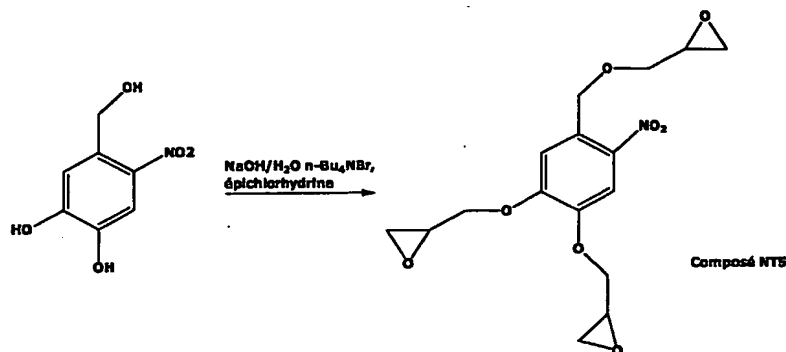
Etape 2 :

35



Dans un ballon tricol séché à l'étuve, on introduit 1g de composé NT5.a et 516mg de NaBH_4 . Le ballon est surmonté d'un réfrigérant et le montage fermé, placé sous atmosphère inerte. A l'aide d'une seringue, on introduit 100mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est agité pendant 30h à température ambiante. En fin de réaction, 20mL d'éthanol sont additionnés et on laisse sous agitation pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est concentré, repris plusieurs fois avec du THF et filtré. Les filtrats réunis sont concentrés et le résidu est purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec un éluant (70mL/30mL/10mL éther de pétrole/acétate d'éthyle/éthanol). On obtient 960mg du composé NT5.b.

Etape 3 :

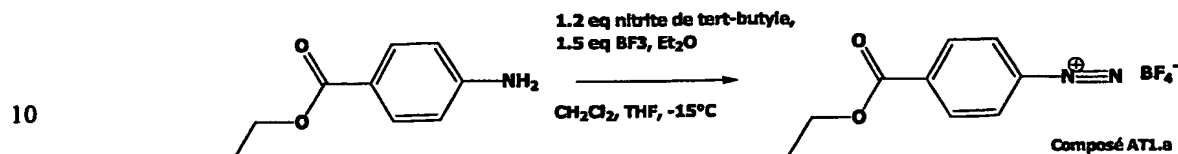


Dans un ballon tricol de 200mL, on mélange 16mL d'une solution aqueuse à 50% d'hydroxyde de potassium et 11mL d'épichlorhydrine ainsi que 380mg de bromure de tétrabutylammonium. Le mélange est agité à 0°C et on introduit ensuite, à froid, progressivement 1,5g de NT5.b de sorte que la température ne dépasse pas 25°C. Après 15h de réaction, le milieu est versé dans un mélange eau/glace de 30mL. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther éthylique (3*60mL). Les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution aqueuse de NaCl (5*60mL), séchées sur sulfate de sodium et concentrées. Le résidu est distillé sous pression réduite et purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec un éluant (90mL/10mL éther de pétrole/acétate d'éthyle) pour donner 1,26g composé NT5.

II. SYNTHESE DU MONOMERE BIFONCTIONNEL AT1 :

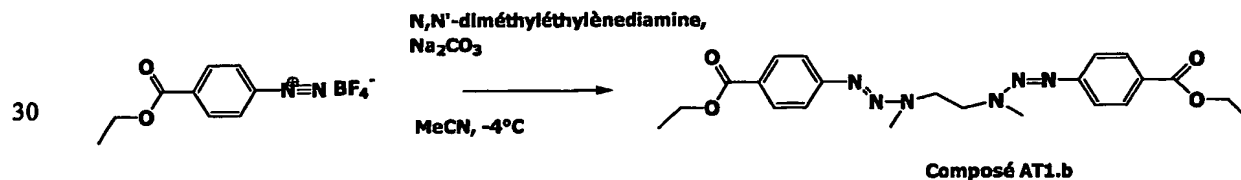
Etape 1 :

a) On a préparé du sel de diazonium de tétrafluoroborate du 4-éthylaminobenzoate (ci-après désigné AT1.a):



Dans un ballon tricol séché à l'étuve, on introduit 15g de 4-aminobenzoate d'éthyle dans 300mL de CH₂Cl₂ sec et 50mL de THF sec. Le milieu est placé sous atmosphère inerte et le ballon est plongé dans un bain refroidi à -15°C. On additionne ensuite lentement 19,35g de BF₃, Et₂O dans 40mL de CH₂Cl₂ sec. Après que l'équilibre thermique est atteint, on a additionné, pendant 1h30, 12,5g de nitrite de tert-butyle dans 80mL de CH₂Cl₂ sec et le milieu est maintenu sous vive agitation. A la fin de l'addition, la température du milieu remonte à 0°C. On additionne alors 150mL environ de pentane au milieu réactionnel. Le précipité formé est filtré, puis lavé avec 300mL d'éther éthylique, filtré à nouveau et enfin séché à 25°C dans un dessiccateur en présence de P₂O₅. On obtient 23,1g du composé AT1.a.

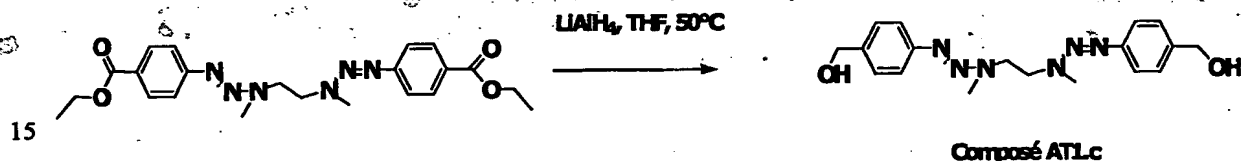
b) On a réalisé le couplage diazoïque et l'on a obtenu un composé désigné ci-après AT1.b:



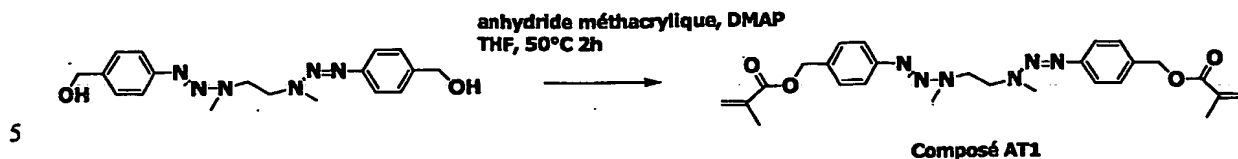
Dans 250mL de MeCN sec, on dissout 15,4g de AT1.a et on ajouté 12,82g de carbonate de sodium. Le milieu est refroidi sous atmosphère inerte par un bain à -4°C. Dans une ampoule à addition, on place 4,4g de N,N'-diméthyléthylènediamine dans 160mL de MeCN sec en présence de carbonate de sodium. L'addition au milieu réactionnel

est réalisée sur 6h, sous vive agitation. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant 1h30. Le milieu réactionnel est ensuite filtré et le sel est lavé à l'acétate d'éthyle. Le produit a été isolé par dissolutions successives du brut résiduel dans un volume minimum d'éther éthylique, cristallisation à froid et filtration du précipité. Le produit est séché au dessiccateur en présence de P_2O_5 et on obtient 12,03g du composé AT1.b

10

Etape 2:

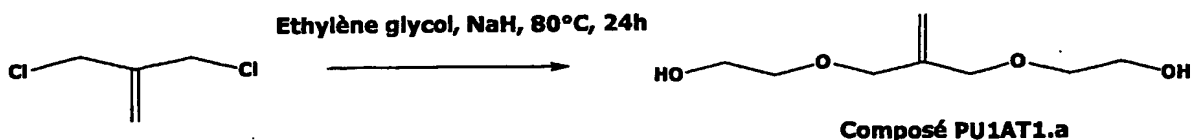
Dans un ballon tricol préalablement porté à l'étuve, équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, on introduit une demi-cuillerée de $LiAlH_4$. Le montage est placé sous atmosphère inerte et plongé dans un bain d'huile à 55°C. Dans l'ampoule à addition, on a placé préalablement 4g du composé AT1.b séché sur P_2O_5 . On introduit alors dans le ballon 40mL de THF sec et 100mL dans l'ampoule à addition. Le composé AT1.b est ensuite introduit goutte à goutte dans le ballon, sous vive agitation, et progressivement, 120mL de THF sec, et 1,8 g de $LiAlH_4$ divisés en plusieurs fractions sont introduits directement dans le milieu réactionnel. Le milieu est agité à 50°C pendant 3h. En fin de réaction, on ajoute lentement un mélange de 50mL de THF et 50mL d'acétate d'éthyle, le brut est passé sur un verre fritté et le solide récupéré est lavé avec du méthanol jusqu'à ce qu'il devienne blanc. Les filtrats sont concentrés, lavés avec un mélange de méthanol et de THF et le solide recristallisé est filtré sur fritté. Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que la quasi-totalité des aluminates est soutirée du composé AT1.c dont on obtient 3,23g.

Etape 3 :

Dans un ballon tricol séché à l'étuve et surmonté d'un réfrigérant, 1,219g du composé AT1.c séché sur P₂O₅ et 2,5g de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) sont introduits. Le milieu est placé sous atmosphère inerte et porté à 50°C. Grâce à une ampoule de coulée, on introduit 150mL de THF sec dans le milieu réactionnel, sous agitation. Après 5 minutes, on introduit à la seringue d'abord 1,55mL d'anhydride méthacrylique +0,3% en masse d'hydroquinone, puis 50mL de THF sec dans l'ampoule de coulée. Le mélange est additionné lentement pendant une heure, et la température est ensuite maintenue à 50°C pendant encore une heure, puis l'agitation est poursuivie 12h durant à 20°C.

Le milieu réactionnel est alors extrait avec du THF et est concentré à froid. Le résidu est ensuite extrait par une succession de séparations biphasiques. Le brut est d'abord dissous dans 125mL de CH₂Cl₂. Cette première phase est extraite avec 150mL d'eau glacée, extraite à son tour avec 50mL de CH₂Cl₂.

L'opération est répétée trois fois. Après réunion et séchage sur sulfate de sodium, les phases organiques sont évaporées et le résidu est purifié par chromatographie flash sur colonne de silice avec un éluant (83mL/4 mL/13mL éther de pétrole/éther éthylique/acétate d'éthyle). On obtient 1,53g du composé AT1.

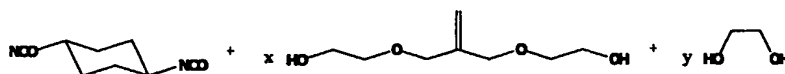
III. SYNTHÈSE DU MONOMÈRE BIFONCTIONNEL PU1AT1 :35 Etape 1 :

Dans un ballon tricol séché à l'étuve, équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit sous atmosphère inerte 450mL d'éthylène glycol anhydre distillé. On introduit 14mL de 3-chloro-2-chloromethyl-1-propène à l'aide d'une seringue. Le ballon est plongé dans un bain d'huile à 60°C, l'agitation est vigoureuse. On prépare en plusieurs portions 12g de NaH 95% et on introduit la quantité totale de NaH par petites portions successives dans le milieu réactionnel avec précaution. Lorsque l'addition est terminée, la température du bain est fixée à 80°C et on laisse l'agitation pendant 24 h.

En fin de réaction, on distille le mélange sous une pression réduite de 4mm Hg à une température de 80°C à 140°C de manière à éliminer le maximum d'éthylène glycol. Le résidu est purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec un éluant (85mL/ 15mL/ 2-10mL éther de pétrole/ acétate d'éthyle /éthanol). On concentre le produit à nouveau par distillation sous pression réduite et on obtient 16,8g du composé PU1AT1.a à 57,8% en masse dans un mélange avec de l'éthylène glycol résiduel.

Etape 2 :

25



DMF anhydre, atmosphère inerte
60°, dilaurate de dibutylétain

30



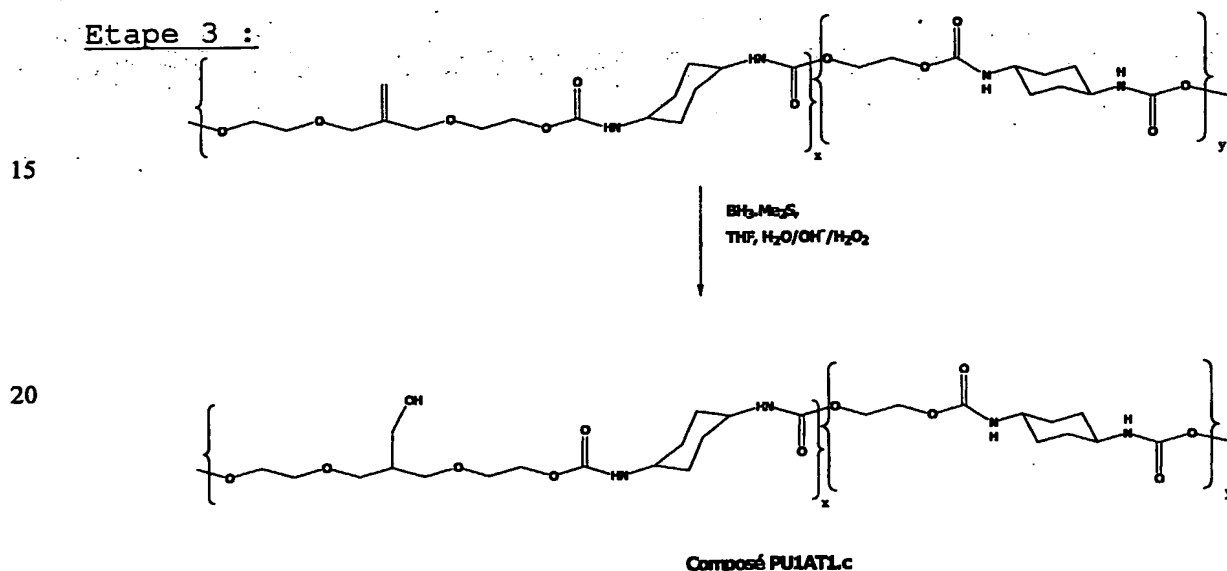
35

Composé PU1AT1.b

Dans un ballon monocol, séché à l'étuve, on place un agitateur magnétique et 3.555g d'un mélange

PUIAT1.a/éthylène glycol précédemment obtenu et fraîchement distillé. Après désolvatation sous une pression réduite de 4mmHg pendant 15h, on place le milieu sous atmosphère inerte. On introduit alors à l'aide d'une seringue 5,397g de 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane. On introduit alors 2mL de DMF anhydre et 8 gouttes de dilaurate de dibutylétain. Le ballon est plongé dans un bain d'huile à 65°C, et l'agitation est laissée pendant 72h. En fin de réaction, on distille totalement le DMF sous vide à 40°C et on récupère une masse d'environ 8,9g du composé PUIAT1.b.

Etape 3 :



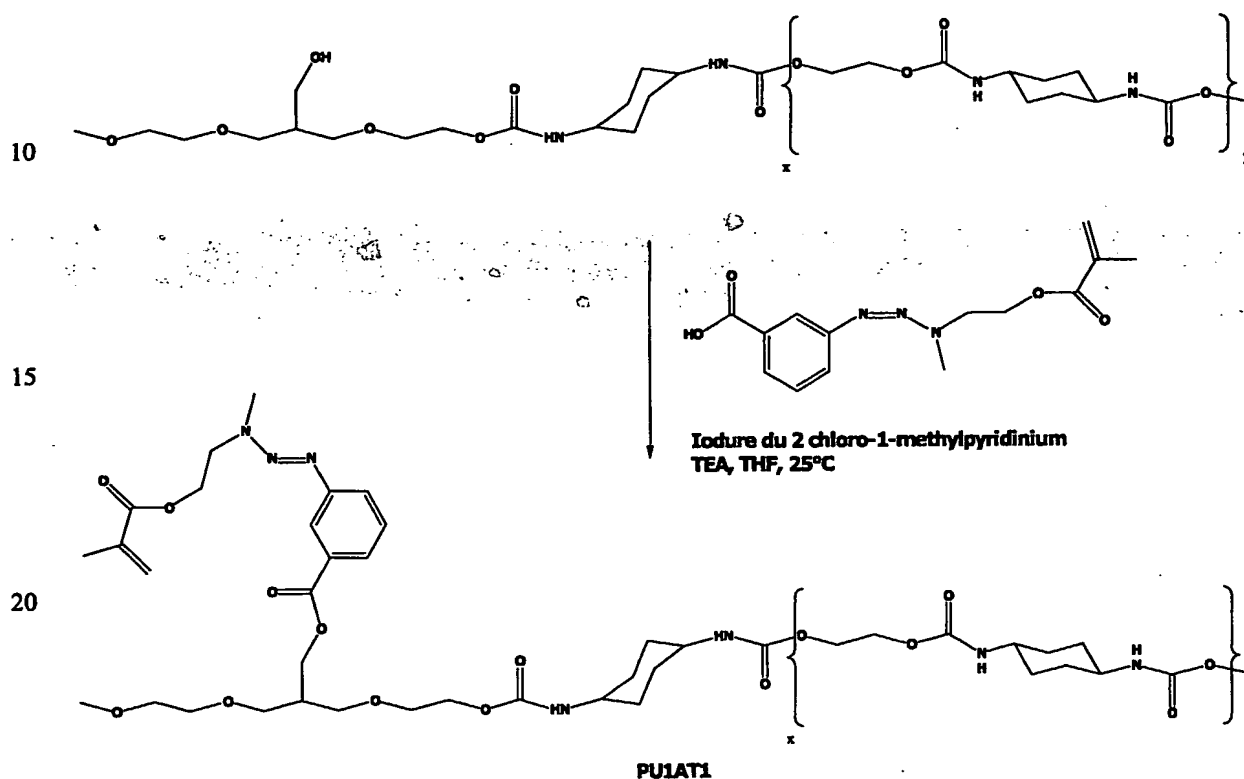
25

Dans un ballon bicol séché à l'étuve, on introduit 0,516g du polymère PUIAT1.b et un agitateur magnétique. Le ballon est placé sous vide pendant une nuit. On place alors le ballon sous flux d'azote et on introduit 20mL de THF anhydre. Le ballon est plongé dans un bain de glace, on introduit 0.2mL de BH₃.Me₂S. L'agitation est maintenue durant 2h30, puis à froid on introduit successivement 0,1mL d'eau distillée, 0,1mL de NaOH 3M, 0,5mL de THF, 0,17mL d'éthanol absolu et 0.18mL de H₂O₂ 30%. On porte à 40°C pendant 3 heures sous vive agitation. En fin de réaction, on concentre puis on ajoute 70mL de CH₂Cl₂ au résidu et on filtre le précipité. Le filtrat récupéré est concentré,

lavé et extrait ainsi avec du CH_2Cl_2 plusieurs fois. On concentre à nouveau, on ajoute 5mL de méthanol et 40mL d'éther éthylique, on filtre et on concentre. On obtient 415mg du composé PU1AT1.c.

5

Etape 4 :



25

Dans un ballon tricol séché, on introduit, 0,980g d'iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium. Le ballon est équipé d'une ampoule à coulée dans laquelle on place 500mg de PU1AT1.c séché et d'un second ballon monocol séché, dans lequel on place 350mg de 1-(3'carboxyphényl)-3-(2''-hydroxyéthyl)-3-méthyltriaz(1)ène, et connecté via un tuyau au ballon tricol. On place le montage sous azote, on introduit 60mL de THF anhydre dans le milieu réactionnel, 134mg d'acide méthacrylique et 165mg de triéthylamine distillée. On agite pendant 15 minutes, puis on verse le contenu du deuxième ballon. On agite alors pendant 3 heures, puis on additionne à nouveau 5g de triéthylamine et 20mL de THF anhydre dans l'ampoule à addition. On

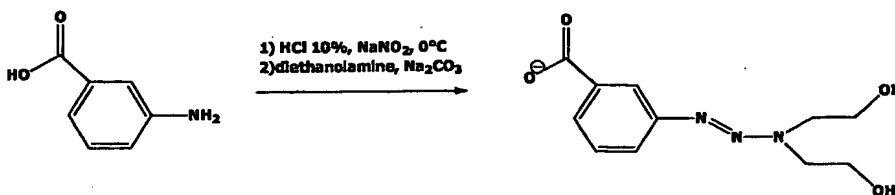
30

35

additionne alors le polymère PU1AT1.c dissous au milieu réactionnel et on laisse agiter pendant 24h à température ambiante. En fin de réaction, on concentre le milieu réactionnel et on filtre. Le précipité est lavé avec de l'éther éthylique et le filtrat est concentré. On dissout le brut obtenu dans 40mL de dichlorométhane et on lave la phase organique avec 10 fois 50mL d'eau à pH 5-6. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium et concentrées. Le résidu est lavé plusieurs fois avec de pentane et on obtient 415mg de PU1AT1.

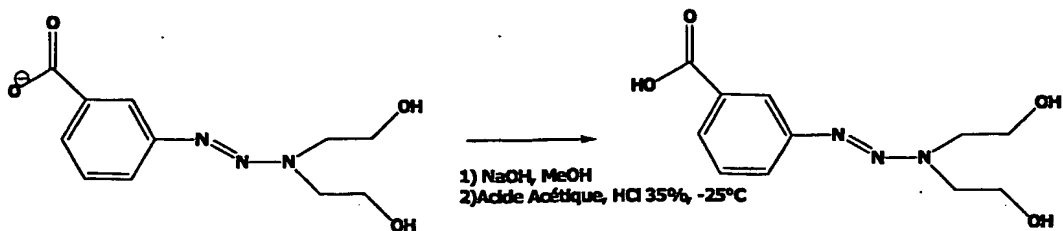
IV. Synthèse du MONOMERE BIFONCTIONNEL PH2AT1 :

Etape 1: Synthèse du précurseur 1-(3'-carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène PH2AT1.a



On dissout 6,857g de l'acide 3-aminobenzoïque dans un mélange de 16mL d'acide chlorhydrique concentré (35%) et 35mL d'eau refroidi par un bain de glace dans un ballon bicol. Le ballon est équipé d'une ampoule à addition dans laquelle on a placé une solution aqueuse de nitrite de sodium (3,45g dans 40mL) qui est additionnée goutte à goutte à la solution d'acide aminobenzoïque en contrôlant la température de la solution qui doit rester inférieure à +2°C. Après l'addition, l'agitation est maintenue pendant 30 minutes. La solution obtenue est récupérée et conservée à 0°C. Dans un autre ballon bicol, on prépare alors une autre solution aqueuse de diéthanolamine (10,5g) saturée en carbonate de sodium. Cette solution est refroidie par un bain de glace. Sous vive agitation, la solution de sel de diazonium à laquelle on ajoute régulièrement de la glace pilée est ajoutée goutte à goutte pendant 45 minutes et

l'agitation est maintenue pendant encore 1h30. Après réalisation du couplage, on concentre à l'évaporateur rotatif pour récupérer le carboxylate.



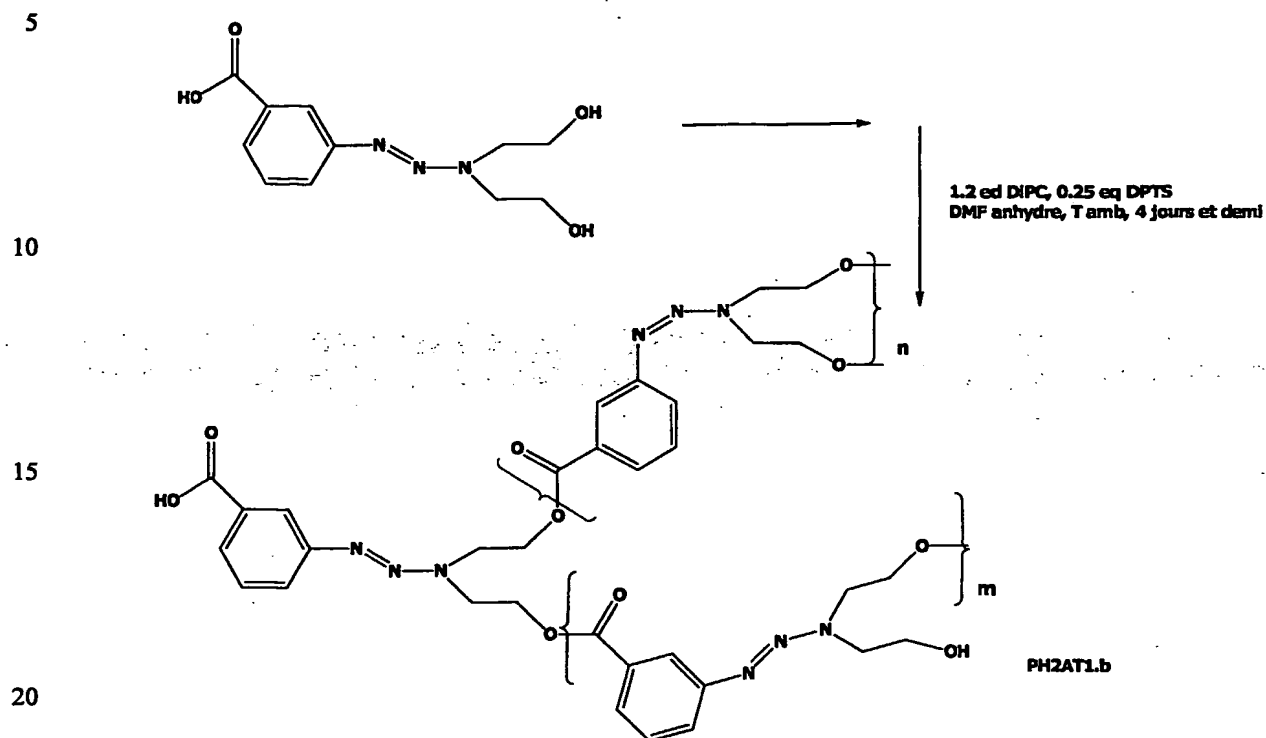
Composé PH2AT1.a

L'excès de carbonate de sodium est évacué par dissolution du solide dans un volume minimum d'acétonitrile et filtration. La solution filtrée est concentrée. Le sel de carboxylate de sodium est lavé par ajout de 75mL de méthanol et de 3mL d'une solution aqueuse de NaOH 35%. La solution obtenue est agitée pendant une heure à température ambiante et est ensuite concentrée. On ajoute enfin 45mL d'eau, puis à l'équilibre thermique avec un bain d'éthanol à -30°C, sous agitation, 6,8mL d'une solution constituée de 3mL d'acide acétique et 17mL d'eau. On additionne alors progressivement, sous agitation constante, un nombre suffisant de gouttes d'acide chlorhydrique concentré 35% pour l'obtention franche d'un précipité dans une solution dont le pH doit être ramené à 4-5. Dans ces conditions, 150mL d'eau très froide sont rajoutés et on filtre immédiatement sur un verre fritté. Après lavage à l'eau froide jusqu'à neutralité des filtrats et élimination du maximum d'eau, le précipité est placé dans une étuve sous vide à 30°C pendant une journée entière et 8,92g du produit PH2AT1.a est obtenu.

Etape 2: Polycondensation du 1-(3'-carboxyphényl)-3,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène pour obtenir PH2AT1.b:

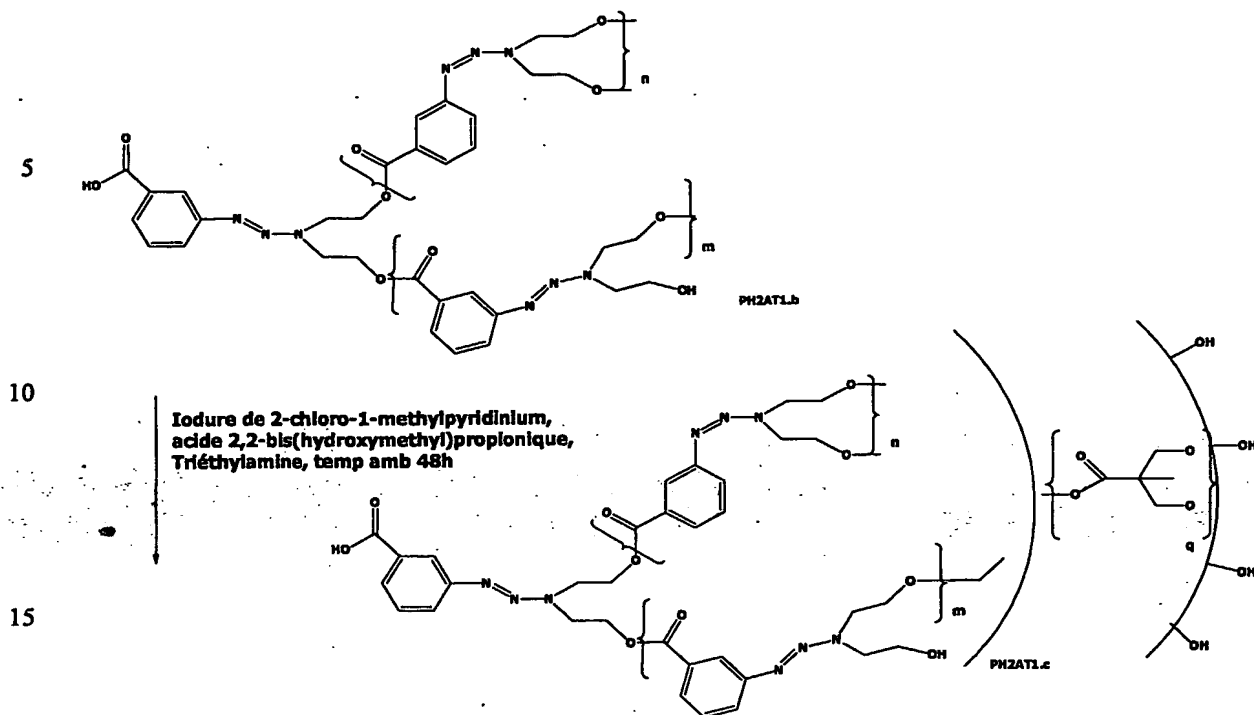
Dans un ballon tricol séché à l'étuve, passé à la flamme d'un bec Bunsen alternativement sous vide et sous flux d'azote, on introduit 0,5g de PH2AT1.a sec et 0,124g de DPTS sec (tosylate du 4-(N,N-diméthyl-aminopyridinium)).

On ajoute alors à l'aide d'une seringue 3mL de DMF anhydre. Sous agitation, on introduit à l'aide d'une seringue 0,45mL de N,N'-diisopropylcarbodiimide sur une durée totale de 4 jours et demi.



En fin de réaction, le précipité d'urée est filtré sur un verre fritté, puis on provoque la précipitation répétée du polymère en versant la solution obtenue dans des volumes minimums d'un mélange très froid (10% méthanol/ 90% eau) et un volume au moins équivalent de glace pilée. Le filtrat obtenu après filtration sur un verre fritté est systématiquement extrait suivant un protocole identique après concentration à l'évaporateur rotatif. On a récupéré à la fin 0,164g d'un solide brun foncé du polymère PH2AT1.b après un séjour de deux jours dans l'étude sous vide à une température de 35°C.

35 Etape 3: Synthèse d'une coquille inerte de poly(acide 2,2'-bis-hydroxyméthylpropionique) : Obtention du polymère PH2AT1.c:



Dans un ballon tricol préalablement séché comme à la

20 précédente étape, 0,3g de PH2AT1.b sont introduits ainsi

que 12,5g d'iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium. Le

ballon est connecté à un deuxième ballon monocol séché dans

lequel on a placé 5,5g d'acide 2,2-

bis(hydroxyméthyl)propionique séché à l'étuve. Le milieu

25 est mis sous atmosphère inerte et plongé dans un bain

thermostaté à 30°C. On introduit à l'aide d'une seringue

100mL de triéthylamine distillée et 5 ml de DMF anhydre.

Sous agitation constante, on introduit ensuite, par

portions solides successives, l'acide 2,2-

30 bis(hydroxyméthyl)propionique sur une période de 48h. En

fin de réaction, le mélange est concentré sous vide de 4mm

Hg et extrait plusieurs fois avec du dichlorométhane. Un solide

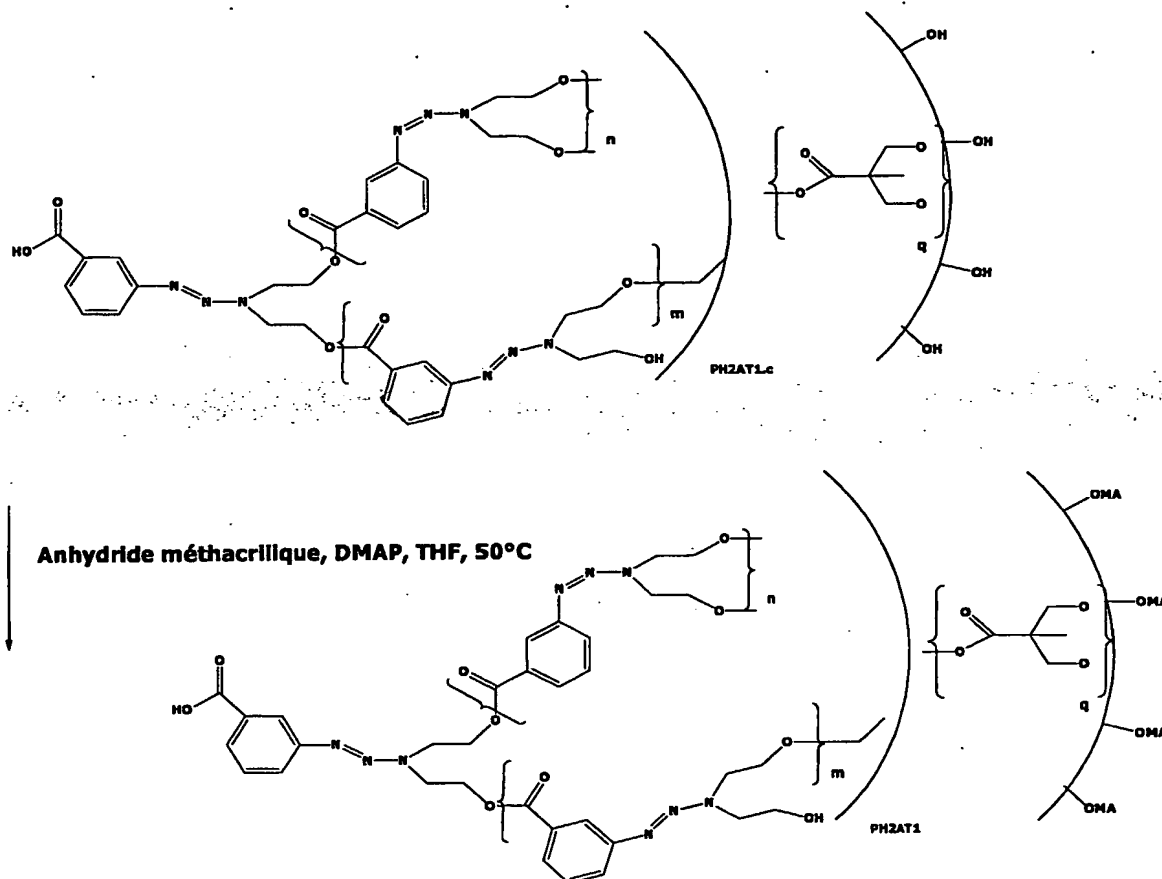
est récupéré sur verre fritté et lavé plusieurs fois avec

des solutions aqueuses de pH 6-7 puis avec à nouveau du

35 dichlorométhane et enfin récupéré et placé à l'étuve sous

vide pendant 2 jours à 35°C. On obtient 3,4g de PH2AT1.c.

Etape 4 : Fonctionnalisation méthacrylique de PH2AT1.c pour obtenir PH2AT1 :



- 5 Dans un ballon tricol porté à l'étuve, surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule à addition, on place 3,4g de PH2AT1.c et 15,37g de DMAP. Le milieu est porté à 50°C, placé sous azote et on introduit à la seringue 500mL de THF anhydre. Dans l'ampoule à addition, on rajoute à
- 10 l'aide d'une seringue 13,75g (+0,2% en masse d'hydroquinone) d'anhydride méthacrylique. On introduit enfin 100mL de THF anhydre dans l'ampoule à addition et on commence l'addition d'anhydride méthacrylique goutte à goutte pendant 4 heures sous vive agitation. Lorsque
- 15 l'addition est terminée, on laisse la température revenir à 25°C pendant une nuit complète. Le brut réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif et dissous dans 300mL d'acétate d'éthyle. On extrait plusieurs fois cette phase

avec des volumes de 300mL d'eau à pH 5. Les phases organiques sont rassemblées, séchées, concentrées et passées sur célite R545 avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont concentrées, redissoutes dans 300mL
5 d'acétate d'éthyle et extraites avec des volumes de 300mL d'eau à pH 5. Après séchage sur sulfate de magnésium, les phases organiques sont concentrées et on obtient 3,55g de PH2AT1.

10

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, la composition adhésive photosensible comporte des moyens d'amorçage dont la constitution peut être très variée en
15 fonction des applications et des propriétés recherchées. Plusieurs variantes des moyens d'amorçage sont envisageables, chacune d'entre-elles étant déclinée selon la voie de polymérisation (radicalaire, cationique ou anionique) retenue par le formateur. En particulier, les
20 moyens d'amorçage peuvent être multiples et on parlera alors d'un système d'amorçage multicomposant qui peut donner lieu à une polymérisation ou réticulation en chaîne hybride ou duale.

Les exemples donnés ci-après ne sont en aucun cas
25 limitatifs de l'invention et doivent permettre au formateur de mieux faire son choix parmi les composés à sa disposition, notamment en fonction de l'utilisation souhaitée de la composition adhésive selon l'invention.

Selon une première variante des moyens d'amorçage,
30 ceux-ci sont de type chimique.

Dans le cas d'une polymérisation radicalaire en chaîne, les exemples sont limités à la description de ce qui est plus particulièrement d'usage dans le domaine de l'art dentaire ou de prothèses médicales. Ainsi de tels
35 moyens d'amorçage peuvent être au moins constitués de deux composés réagissant ensemble selon un mécanisme d'oxydoréduction pour générer des radicaux libres. Un exemple plus particulier, couramment utilisé dans l'art

dentaire, consiste à mélanger un accepteur d'électron tel que le peroxyde de benzoyle ou le peroxyde de dibenzoyle avec un donneur d'électron tel qu'une arylamine tertiaire. Un autre exemple possible est l'oxyde de tri-n-butyl borane.

5 Dans le cas d'une polymérisation cationique en chaîne, l'amorceur de type chimique pourra être choisi parmi :

a) des acides de Brönsted tels que notamment l'acide perchlorique, l'acide trifluorométhylsulfonique, l'acide
10 trifluoroacétique, l'acide iodohydrique,

b) des acides de Lewis, dont les plus courants sont BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , l'acide de Lewis étant éventuellement associé à un acide faible ou un agent cationisant comme de l'eau, un ester carboxylique, un ester
15 sulfonique, un éther ou un halogénure d'alkyle.

Enfin, l'amorçage anionique pour une composition adhésive selon l'invention pourra être réalisé, suivant le type d'unités polymérisables retenu, avec :

- des bases de Lewis telles que par exemple le
20 benzylsodium, le phénylisopropylpotassium ou les isomères (n-, sec-, tert-) de butyllithium,

- des bases telles que KOH ou des amines.

Cependant, pour la mise en œuvre de cette voie de polymérisation, l'Homme du Métier pourra être amené à
25 prendre quelques précautions, comme par exemple l'ajout d'agents complexants tels que Et_2Zn pour protéger des groupes fonctionnels sensibles.

De plus, les conditions d'amorçage anionique de type chimique, pour une composition adhésive selon l'invention, nécessite des mises en œuvre particulières (conditions
30 fortement anhydres, atmosphère contrôlée par exemple) pouvant limiter leur emploi à des applications spécifiques de la composition adhésive ou nécessiter la préparation d'un adhésif polymérisé, selon l'invention, appliqué sur
35 les surfaces des objets à coller après le temps de polymérisation.

Par ailleurs, la composition adhésive selon l'invention, entrant dans le cadre de la première variante

des moyens d'amorçage, sera le plus souvent sous la forme de « sous-compositions adhésives », comportant éventuellement des solvants en additifs, que le formulateur devra mélanger avant usage et recouvrement des surfaces à
5 coller pour obtenir une composition adhésive photosensible complète selon l'invention, apte à procurer l'adhésivité recherchée entre les pièces à coller et de manière à éviter toute polymérisation prématurée de la composition adhésive ou tout problème de conservation à long terme.

10

Selon une deuxième variante des moyens d'amorçage, ceux-ci peuvent être constitués d'au moins un photoamorceur apte à amorcer le mécanisme de polymérisation sous l'effet d'un rayonnement de réticulation dont la longueur d'onde λ_1
15 est préférentiellement assez différente de celle du rayonnement de déréticulation λ_2 . Dans le présent texte, λ_1 et λ_2 désignent aussi bien des radiations de longueurs d'onde unique que des domaines de longueurs d'onde centrés sur les valeurs mentionnées. Par ailleurs l'expression
20 « rayonnement de réticulation » désigne un rayonnement électromagnétique apte à stimuler la génération de radicaux libres, de cations ou d'anions. De même l'expression « rayonnement de déréticulation » désigne un rayonnement électromagnétique apte à faire perdre à l'adhésif durci une
25 partie au moins de son intégrité.

1- Selon un premier aspect de cette variante des moyens d'amorçage, ceux-ci sont des moyens de photoamorçage à une longueur d'onde λ_1 .

Dans le cas d'un mécanisme de polymérisation radicalaire en chaîne, ce premier aspect se décline sous
30 trois versions :

a) Dans une première version de cet aspect, le photoamorceur est du type apte à générer des radicaux libres via un mécanisme de photoclivage homolytique. Les
35 photoamorceurs donnant lieu à de tels processus appartiennent à diverses familles et les photoamorceurs selon l'invention peuvent être choisis parmi les catégories dérivées des exemples connus suivants: dialkylcétal de

benzyle, éther de benzoïne, α -hydroxy, α -alkyl
phénylcétone, benzoyle de cyclohexanol, oxydes de phosphine
de triméthylbenzoyle et plus généralement les bis-acyl-
d'oxyde de phosphine, α -amino thioalkylphénylcétone, α -
5 amino morpholino-phénylcétone, esters sulfoniques de l' α -
hydroxy méthylbenzoïne. Il existe également de nombreux
autres amorceurs photoclivables dans lesquels la génération
de radicaux se fait à la suite d'une série de processus de
coupures homolytiques consécutives. Les principaux exemples
10 connus de l'homme du métier sont les esters d'oxime de
benzoyle, les arylarylsulfides, les peroxydes, les
peroxydes contenant un chromophore tel que la benzophénone
ou toute alkylphénone, les disulfides, les cétosulfides et
les composés azoïques comme l'AIBN (azobisisobutyronitrile)
15 ou les azobenzoïnes.

b) Dans une deuxième version, le photoamorceur est du
type apte à créer des radicaux libres par un mécanisme
d'arrachement d'atome. La classe la plus courante de ces
photoamorceurs est celle dans laquelle un proton est
20 arraché à un substrat au cours de la photoréduction d'un
état triplet $n\pi^*$ du photoamorceur, les principaux exemples
étant les dérivés de la benzophénone, des thioxanthonnes, du
benzyle, des 1,2- dicétones telle que la camphorquinone, et
des cétocoumarines. Le formulateur dispose d'autres
25 composés photosensibles, les sels d'onium tels que
notamment les sels de triarylsulfonium, les sels
d'alkylarylsulfonium et les sels de diarylhalonium,
largement décrits en particulier par J.V. Crivello. Ces
composés sont généralement très employés comme
30 photoamorceurs de polymérisation cationique (cf. paragraphe
idoin plus loin) ; cependant l'interaction de l'état
triplet avec un donneur de proton produit des radicaux
libres permettant d'amorcer également un processus
radicalaire.

35 c) La troisième version concerne l'emploi de
photoamorceurs photoréductibles. La création de radicaux
libres est consécutive à un transfert d'électron. Les
familles de composés fonctionnant ainsi sont des

chromophores de type diarylcétone, camphorquinone, cétocoumarine ou des colorants aromatiques de type xanthène, fluorone, thioxanthone, thiazine, acridine, anthraquinone, cyanine, mérocyanine, benzopyrane. La famille des colorants aromatiques photoréductibles est tout particulièrement susceptible d'intéresser le formulateur de résines dentaires dans la mesure où ces composés aromatiques photoréductibles sont excitables dans des domaines de longueur d'onde du visible.

10 Dans le cas d'une polymérisation cationique en chaîne, ce premier aspect est également déclinable sous trois versions :

a) le photoamorceur est du type apte à générer une espèce cationique, plus particulièrement, un acide de Brönsted HX sous irradiation λ_1 , par photodécomposition directe, éventuellement en présence de donneur de proton, éventuellement en interagissant avec des fonctions polymérisables telles que, par exemple, des fonctions époxydes. Les photoamorceurs de l'invention peuvent être choisis parmi les sels d'onium du type sels de diarylhalogénium, de triarylsulfonium, de dialkylarylsulfonium ou de dialkylphénacylsulfonium. On pourra par exemple choisir l'un des composés suivants : bishexafluorophosphate de bis[4-(diphenylsulfonio)phenyl]sulfide, tetrafluoroborate de triphenylsulfonium, hexafluoroantimonate de (S-méthyl-S-dodécyl-S-phénacyl)sulfonium, hexafluoroantimonate de (4-n-décyloxyphényl)phényl-iodonium, hexafluorophosphate et tetrakis(pentafluorophényl)borate de 4-méthylphényl-4-(1-méthylethyl-)phényliodonium.

30 Classiquement, les contre-anions sont choisis parmi : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , RSO_3^- . En vue d'accroître la sensibilité dans l'UV proche voire le visible, des structures peuvent être préférentiellement choisies comme, par exemple, le 4-thiophénoxy triarylsulfonium ou les dérivés alkylaryl (9-phénylthioanthracenyl)-10 sulfonium, les sels de bisiodonium possédant par exemple des ponts covalents oxy, carbonyle, sulfonyle entre les groupements diaryliodonium.

b) le photoamorceur est du type apte à générer un acide de Brönsted ou un acide de Lewis sous irradiation λ_1 . Les photoamorceurs de l'invention peuvent être choisis parmi les sels de diazonium en l'absence ou en présence de
5 donneurs d'hydrogène.

c) Le photoamorceur est du type apte à générer une espèce cationique, plus particulièrement un acide de Brönsted, sous l'action d'une coupure de liaison covalente photoinduite comme c'est le cas, par exemple, pour les
10 dérivés du N-(trifluorométhoxysulfonyl)phtalimide ou de la 6,7-(trifluorosulfonyl)coumarine, les esters sulfoniques des dérivés 2-nitrobenzyliques tous générateur de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Enfin, pour ce premier aspect de la variante d'amorçage photoinduit, le formateur pourra recourir dans
15 le cas d'une polymérisation anionique en chaîne aux composés suivants, donnés en exemple :

- halogénures de triméthylfluorenylammonium et de triméthylbenzylammonium ;
- dérivés o-nitrobenzyliques photogénérateurs de
20 base, par exemple diméthyl 4-(o-nitrophényl)-2,6-diméthyl-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylate, dérivés de 2-nitrobenzylcarbammates, bis(benzophénone oxime) N,N'-hexaméthylènediuréthane, nifedipine N-alkylée ;
- dérivés O-acyloximes tels que O-phenylacetyl-2-
25 acetonaphthone ;
- dithiocarbammates d'ammonium quaternaires.

2 - Selon un second aspect de la variante photoamorçage, le système d'amorçage peut être un système
30 bicomposant (photoamorceur + coamorceur). Dans le cadre de la présente invention, la description de cet aspect est limitée au cas de la polymérisation radicalaire en chaîne dans lequel les deux composants réalisent entre eux un transfert d'électron sous irradiation à la longueur d'onde
35 λ_1 . Cela n'est qu'un cas particulier du concept de système de photoamorçage bicomposant.

Une possibilité est la combinaison d'une espèce photosensible accepteur d'électron et d'une espèce donneur d'électron. Cette combinaison est généralement la plus

décrite et permet d'envisager de nombreuses associations. Ainsi, les espèces photosensibles accepteurs d'électron recoupent l'ensemble des familles précédemment exposées à propos des photoamorceurs photoréductibles. Dans cette

5 stratégie, l'espèce donneur d'électron accélère la polymérisation radicalaire au cours d'un processus en deux étapes, à savoir un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton. Il existe de nombreuses espèces susceptibles d'interagir avec les espèces photoréductibles

10 et l'on peut citer principalement les composés comprenant un atome d'azote activé tels que la triéthanolamine, une amine tertiaire ou une arylamine tertiaire (N,N-diméthyl-p-toluidine, N,N-diéthanol-p-toluidine, N,N-diméthyl-sym(m)xylidine, 3,5-di-tert-butylaniline, N,N-diméthyl-p-

15 aminobenzoate d'éthyle), les composés comprenant un atome d'azote et un atome de soufre activés tels que les dérivés thiazole (mercaptobenzothiazole), les sels de bore (borate) tels que, par exemple, les tétraphénylborates ou les butyltriphénylborates et autres sels de type

20 tétraorganylborates de tétraalkylammonium.

Les sels d'onium occupent également une place importante parmi les systèmes bicomposants lorsqu'ils sont associés à des sels de bore, tels que les dérivés de tétraphénylborate et, de manière plus préférée, les dérivés

25 de butyltriphénylborate. En raison d'une forte absorption en dessous d'une longueur d'onde de 300nm et d'une « queue » du spectre d'absorption dans le visible au-delà d'une longueur d'onde de 400nm, voire 430nm dans certains cas, ces composés sont photosensibles tant dans l'UV que

30 dans le domaine du visible.

3- Selon un troisième aspect de la variante photoamorçage, le système d'amorçage est un système de photoamorçage comprenant, en plus du photoamorceur à proprement parler, au moins une espèce apte à

35 photosensibiliser le ou les moyens d'amorçage créant les centres actifs (radicaux libres, cations ou anions) ; cette espèce est dénommée photosensibilisateur. Dans ce cas, l'interaction entre le photosensibilisateur dans l'un de

ses états excités avec le photoamorceur peut, principalement et sans caractère exhaustif de la description, être de deux natures. La photosensibilisation opère soit par transfert d'énergie état singulet-état singulet ou
5 état triplet-état triplet, soit par transfert d'électron photo-induit avec le photosensibilisateur, soit par les deux à la fois.

Si au moins l'un des photoamorceurs est du type apte à générer des radicaux libres par un mécanisme de photoclivage homolytique, alors il existe un certain nombre
10 de systèmes décrits dans la littérature qui permettent d'accélérer ce processus. Ainsi une classe importante d'amorceurs est celle des peroxydes, mais les mécanismes de photosensibilisation sont très variés. Par exemple, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de décanoyle peuvent être
15 photosensibilisés par un transfert d'énergie depuis l'état triplet de composés tels que l'anthracène, l'acétophénone, les méthoxy- et cyanobenzophénones, associés à la formation d'un complexe à transfert de charge. Dans d'autres cas, il s'agit d'un transfert d'électron comme par exemple entre un
20 thioxanthène et la 3,3',4,4'-tétra-(t-butylperoxycarbonyl)-1-benzophénone. Ces exemples ne sont fournis qu'à titre indicatif, compte-tenu de la variabilité des mécanismes de sensibilisation en fonction des conditions opératoires et des espèces chimiques en jeu.

25 D'autres exemples d'importance concernent l'interaction qui existe entre une α -amino acétophénone (exemple: α -morpholino thiométhylphénylcétone) et un photosensibilisateur de type thioxanthone. Ce système a la particularité de pouvoir fonctionner tant par un transfert
30 d'énergie depuis l'état triplet de la thioxanthone que par un transfert d'électron.

Il est par ailleurs possible de photosensibiliser certains des systèmes bicomposants qui associent un donneur et un accepteur d'électron. En particulier, le triptyque
35 sel d'onium, sensibilisateur « intermédiaire » photoréductible et donneur d'électron est très efficace en amorçage de formulations acryliques. On peut notamment réaliser les combinaisons suivantes entre:

- un sel d'onium choisi parmi les sels de diaryliodonium et les sels de triarylsulfonium,

- une espèce photosensible et photoréductible intermédiaire choisie parmi les catégories désignées par les exemples suivants: di(aminoarylcétone), cétocoumarine, thioxanthone, xanthène, fluorone, thiazine, acridine, anthraquinone, cyanine, mérocyanine et benzopyrane et

- un donneur d'électron tel que les composés comprenant un atome d'azote activé, comme par exemple une amine tertiaire et une arylamine tertiaire (N,N-diméthyl-p-toluidine, N,N-diéthanol p-toluidine, N,N-diméthyl-sym(m)xylidine, 3,5-di-tert-butylaniline, N,N-diméthyl p-aminobenzoate d'éthyle), les composés comprenant un atome d'azote et un atome de soufre activés tels que les dérivés de thiazole (mercaptobenzothiazole), les sels de bore (borate) tels que, par exemple les tétraphénylborates ou les butyltriphénylborates, et autres sels de type tétraorganylborates de tétraalkylammonium.

On pourra considérer différemment le système suivant que l'on considère l'espèce « intermédiaire » ou le sel d'onium comme le photosensibilisateur.

Par ailleurs, une autre série d'exemples applicables dans le cadre de l'invention est relative à la photosensibilisation d'un sel d'onium, du type sel de triarylsulfonium ou sel diarylhalogénium utilisé sans association, avec un donneur d'électron du type amine tertiaire ou sel de borate (mais éventuellement associé à un donneur de proton approprié). Le formulateur peut alors éventuellement choisir de photosensibiliser par addition d'un composé photosensible permettant un transfert d'énergie état triplet-état triplet choisi dans la liste suivante: l'acétone, la 1-indone, l'acétophénone, la 3-trifluorométhyl-acétophénone, la xanthone, ou en incorporant un composé photosensible permettant un transfert d'électron avec un sel d'onium choisi parmi: l'anthracène, le pyrène, le pérylène, les cétones aromatiques telle que la benzophénone, les cétones de Michler, les xanthones, les thioxanthones, les dérivés de

diméthylaminobenzylidene, les phénanthraquinones, l'éosine, les cétooumarines, les acridines, les benzofuranes.

Dans le cas d'une réaction de polymérisation cationique, le système de photoamorçage comprend en plus du photoamorceur choisi parmi les sels d'onium au moins un photosensibilisateur de ce photoamorceur. L'intérêt de cette combinaison est d'accélérer la photopolymérisation et d'étendre la réponse spectrale du système de photoamorçage.

Les mécanismes de photosensibilisation des sels d'onium sont complexes et la composition selon l'invention pourra comprendre, à titre d'exemples, les combinaisons suivantes (des exemples ont déjà été donnés pour la photosensibilisation en amorçage radicalaire):

-sels d'onium et polycycles aromatiques tels que les dérivés de l'anthracène, fluorène, pyrène ;

-sels d'onium et colorants tels que par exemple xanthène, thioxanthène, mérocyanine, acridone, tétra-benzoporphyrine, flavine, acridine ;

-sels d'oniums et dérivés de carbazole ;

-sels d'oniums et sels de métaux capables de réaliser un transfert d'électron vers le sel d'iodonium ;

-sels d'onium et cétones telles que par exemple les thioxanones, les dérivés de la benzophénone, les cétooumarines les 1,2-dicétones comme la camphorquinone, les dérivés d'anthraquinone ;

-sels d'onium et générateurs de radicaux tels que par exemple éther de benzoine, dialkoxyacétophénone ou benzoyl d'oxyde de phosphine.

4- Selon un dernier aspect particulièrement privilégié de cette variante des moyens d'amorçage de la réaction de polymérisation, ceux-ci sont des moyens d'amorçage de type photochimique, dont la composition peut comprendre au moins un photoamorceur, au moins un coamorceur, au moins un photosensibilisateur ou, plus généralement, toute combinaison adéquate entre les différents composants potentiels d'un système de photoamorçage, tels qu'ils ont été décrits en 1-, 2- et 3- plus haut, dans le but d'augmenter son efficacité et/ou de

modifier son domaine d'absorption du rayonnement électromagnétique.

Selon une troisième variante des moyens d'amorçage de la réaction de polymérisation de la composition adhésive selon l'invention, les moyens d'amorçage sont du type thermique. Cette variante est plus particulièrement envisageable dans le cas d'une polymérisation par voie radicalaire. Il existe un très grand nombre d'amorceurs radicalaires thermiques décrits dans la littérature. Des exemples, non limitatifs, sont les suivants : AIBN, peroxyde de benzoyle, hydroperoxyde de tert-butyle, peracetate de tert-butyle, peroxyde de tert-butyle, peroxyde de dicumyle, et autres.

Enfin, une dernière variante des moyens d'amorçages de la polymérisation est une variante globale intégrant toutes les combinaisons possibles et compatibles de moyens d'amorçage, tels que décrits précédemment dans les première, deuxième et troisième variantes. Ce choix peut s'avérer astucieux en ce qu'il permet d'améliorer la réticulation de l'adhésif ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Ainsi par exemple, en vue d'une utilisation dentaire, on peut ajouter à un système camphorquinone/arylamine tertiaire, un agent de post-polymérisation ou post-réticulation qui peut être un peroxyde comme le peroxyde dibenzoyle.

On notera pour finir, que dans le cas d'un mécanisme de polymérisation radicalaire, les unités vinyliques constituant un couple donneur/accepteur présentées précédemment sont également des moyens d'amorçage radicalaire.

On comprend bien que le formateur pourra évidemment combiner plusieurs types de monomères bifonctionnels au sein d'une même composition adhésive selon l'invention. Il faudra porter une attention particulière aux domaines de longueur d'ondes mis en jeu. On préférera combiner des composés bifonctionnels pour lesquels la longueur d'onde λ_2

est identique ou chevauchante et avec des longueurs d'ondes λ_1 de photoamorçage assez différentes. Toutefois, si le photoamorceur employé est très efficace et que la concentration en unités photoclivables est raisonnable, on
5 peut envisager de faire chevaucher les domaines d'absorption λ_1 et λ_2 , si la cinétique de génération des centres actifs par le photoamorceur est très supérieure à la cinétique de clivage des monomères bifonctionnels, ce qui peut se traduire par l'exposition du matériau à des
10 puissances d'irradiation plus modestes, à une distance de la lampe plus grande, etc.

En outre, on pourra avantageusement combiner des monomères qui polymérisent selon des voies différentes, en veillant à l'adéquation des moyens d'amorçage des réactions
15 de polymérisation, et cela, en vue de former des réseaux interpénétrés dont les avantages sont bien connus : synergie sur le plan mécanique, tenue dans le temps améliorée et résistance à l'arrachement augmentée.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention,
20 les monomères bifonctionnels doivent être présents en quantité suffisante dans la composition adhésive pour obtenir une perte d'intégrité et d'adhésivité de la composition durcie lorsqu'elle est soumise à un rayonnement de déréticulation. La quantité minimale est de 0,5% en
25 masse de la composition adhésive. La quantité optimale de monomères bifonctionnels pour obtenir la perte d'intégrité recherchée de l'adhésif sera fonction de plusieurs paramètres, dont notamment la photoréactivité des unités photoclivables, la structure des monomères bifonctionnels,
30 la présence et la nature de co-monomères ou diluants réactifs de la composition adhésive. De manière générale, les quantités seront faibles si la température de transition vitreuse de l'adhésif polymérisé est inférieure à -30°C, par exemple, et plus importantes si les compositions
35 adhésives sont fortement chargées et/ou réticulées.

Bien entendu, la composition adhésive selon l'invention pourra comporter, en sus des monomères

bifonctionnels et des moyens d'amorçage, d'autres constituants qui sont, notamment:

5 - des co-monomères polymérisables par un mécanisme de polymérisation en chaîne, qui pourront jouer le rôle de diluant réactif, et qui pourront être de même nature que les unités polymérisables décrites précédemment ou être toute unité polymérisable classiquement utilisées dans des résines adhésives ;

10 - un composant porteur d'au moins une fonction thiol, comme ceux cités dans les brevets US 4.663.416 et US 4.780.486 ;

- un acide polyalkénoïque tel qu'un copolymère d'acide itaconique et polyacrylique, par exemple

15 - des charges diverses qui pourront être organiques et/ou inorganiques, notamment du type silice (éventuellement silanisées) ou encore du type aux verres ionomères, tel que par exemple CaF_2 , YF_3 , AlF_3 , plus généralement des verres de fluoroaluminosilicates convenablement formulés ;

20 - des additifs tels que ceux habituellement mis en œuvre dans les compositions adhésives et visant à améliorer certaines de leur propriétés physico-chimiques, comme des solvants (eau et organiques), des pigments, des stabilisants, des surfactants, des plastifiants, etc.

25 Les multiples combinaisons possibles permettent d'ajuster au mieux la viscosité ou la fluidité de la composition adhésive, en fonction des besoins liés à son utilisation finale.

30 Par ailleurs, on comprend bien que la composition adhésive photosensible selon l'invention est applicable dans de nombreux domaines, au vu de la multiplicité des variantes possibles. On pensera notamment à une utilisation dans le domaine dentaire pour coller des éléments à la surface des dents et/ou boucher des creux dans les dents.

35 Dans le cas de la pose de bagues d'un appareil de correction orthodontique, on prépare la surface amélaire des dents en la nettoyant et en procédant éventuellement à son mordantage à l'aide de produits appropriés. Puis on

applique la composition adhésive selon l'invention sur la zone préparée, on dépose les bagues sur la couche d'adhésif et on procède au durcissement de celui-ci, par exemple par photopolymérisation.

- 5 Une fois la correction effectuée, on procédera à la dépose des bagues en soumettant l'adhésif durci à un rayonnement de déréticulation, ce qui rompra son intégrité et permettra de désolidariser les bagues d'avec la surface amélaire des dents sans dommages mécaniques pour cette dernière.

- 10 On peut également utiliser la composition adhésive pour assurer l'obturation temporaire d'un canal radiculaire d'une dent. Pour ce faire, après parage et préparation canalaire conventionnelle, on remplit le canal radiculaire, jusqu'à l'apex de la dent, avec l'adhésif selon
15 l'invention, puis on dispose à l'intérieur du canal radiculaire un maître-cône de longueur voisine de celle du canal. Ce maître-cône est constitué d'un matériau apte à véhiculer les rayonnements de réticulation/déréticulation produits à son extrémité externe vers l'intérieur de la
20 dent et à les diffuser vers la paroi canalaire, permettant ainsi de retirer facilement l'adhésif d'obturation canalaire selon l'invention sans causer de dommages à l'intégrité du canal radiculaire.

- Plusieurs exemples de compositions adhésives
25 photosensibles dans le domaine de l'UV/visible spécialement destinées à une application en dentaire sont donnés ci-après.

- Bien entendu, ces exemples sont transposables à tout autre secteur industriel où existe le besoin d'une
30 adhésivité temporaire, supprimable sous contrôle et sans utilisation d'un matériel complexe ou dangereux pour les manipulateurs. On pensera particulièrement à tous les systèmes destinés à être recyclés ensuite, où l'utilisation d'un adhésif selon l'invention permettra de séparer très
35 aisément les divers éléments collés.

Il faudra toutefois veiller à l'efficacité du clivage généré par l'éclairage actinique de déréticulation. On pourra à cet égard augmenter la proportion de monomères

bifonctionnels. On peut également concevoir d'insérer un guide en fibre optique à l'intérieur du joint de colle avec un point d'accès externe qui permettra de transmettre à l'intégralité du joint de colle les éclairages actiniques de polymérisation puis de clivage. L'autre alternative consiste à coller avec l'adhésif photosensible selon l'invention des pièces dont le matériau ou la forme sont alors avantageusement conçus spécialement pour être aptes à laisser passer au moins la longueur d'onde de déréticulation λ_2 , l'amorçage de la polymérisation pouvant être chimique.

Enfin, il va de soi que la composition adhésive photosensible selon l'invention peut comporter des composés bifonctionnels polymérisables et clivables dans des domaines de longueurs d'ondes autres que ceux décrits et que les exemples de composition que l'on va donner ne sont que des illustrations particulières, en aucun cas limitatives des domaines d'applications de la composition adhésive photosensible selon l'invention.

20

EXEMPLES DE FORMULATIONS PHOTOPOLYMERISABLES DE LA
COMPOSITION ADHESIVE PHOTOSENSIBLE SELON L'INVENTION
UTILISABLES DANS LE DOMAINE DENTAIRE

25

Dans les exemples qui suivent, on a testé les propriétés mécaniques de compositions adhésives dont la formulation comprend un ou plusieurs monomères bifonctionnels.

30

Les différents constituants sont dispersés dans un volume minimum d'éther éthylique. Les mélanges sont homogénéisés à l'aide d'ultrasons et sous agitation magnétique puis sont concentrés et placés sous un vide de 4 mm Hg pendant une heure.

35

Les formulations sont disposées dans un moule en téflon dont le fond est une lame de verre pour donner des barreaux de dimension (14mm x 4mm x 1mm) après polymérisation. Les polymérisations (λ_1) sont réalisées à l'aide d'une

lampe Efos Lite Mercure-Xénon de 50W située à une distance de 0,5cm de la surface de l'échantillon et en utilisant, sauf avis contraire, un filtre interférentiel laissant passer les radiations comprises entre 426 et 480nm.

5 L'échantillon est irradié 150s de chaque côté, sauf avis contraire. Les irradiations successives (λ_2) sont réalisées à l'aide de la même lampe située à 0,2cm de l'échantillon en utilisant un filtre interférentiel laissant passer les radiations comprises entre 320 et 480nm. L'échantillon est

10 irradié 600s de chaque côté.

Les propriétés mécaniques ont été évaluées en DMA (Dynamic Mechanical Analysis) suivant un mode 3 points-flexion après photopolymérisation à λ_1 et après dégradation à λ_2 .

Pour toutes les compositions testées, on a observé

15 des craquellements dans la structure de l'échantillon après dégradation

Les pourcentages massiques des constituants marqués d'une étoile (*) sont donnés par rapport à la masse totale des monomères (ensemble des composés organiques

20 polymérisables).

EXEMPLE 1 : Composition polymérisable par voie cationique

La composition donnée ci-dessous pourra avoir

25 notamment une application en scellement, mais est utilisable pour d'autres opérations du domaine dentaire.

L'échantillon est irradié 300s de chaque côté pour la polymérisation.

| Composant | % massique |
|---|------------|
| 3,4-époxy cyclohexylméthyl 3,4-époxy cyclohexanecarboxylate | 22 |
| Oxyde de cyclohexène | 4 |
| NT5 | 14 |
| Hexafluoroantimonate de bis-(4-dodécylphenyl)iodonium* | 1,5 |
| Camphorquinone* | 0,75 |
| 4-diméthylaminobenzoate d'éthyle* | 0,4 |
| Charges Type Cem-Bridge (Produits Dentaires Pierre Rolland) | 60 |

Le module d'élasticité mesuré à 25°C après photopolymérisation est de 2,20 GPa et de 0,95 GPa après dégradation.

5

EXEMPLE 2 : Composition polymérisable par voie anionique

La composition donnée ci-dessous pourra avoir notamment une application en scellement, mais est utilisable pour d'autres opérations du domaine dentaire.

Dans ce cas particulier, la longueur d'onde λ_1 est située entre 400 et 480 nm et les temps de polymérisation sont de 300s de chaque côté.

15

| Composant | % massique |
|---|------------|
| 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexanecarboxylate | 4 |
| Bis-(3,4-époxy cyclohexylméthyl)adipate | 20 |
| AT9 | 16 |
| N-méthylinifédipine* | 1,5 |
| Charges Type Cem-Bridge (Produits Dentaires Pierre Rolland) | 60 |

Le module d'élasticité mesuré à 25°C après photopolymérisation est de 2,40 GPa et de 1,15 GPa après dégradation.

20

EXEMPLE 3 : composition polymérisable par voie radicalaire

La composition donnée ci-dessous a de préférence une application clinique aux obturations et aux scellements, notamment d'un canal radiculaire, de fissures, et d'ancrage.

30

| Composant | % massique |
|---|------------|
| Bisphénol A diméthacrylate | 9,2 |
| Hydroxyéthyl méthacrylate | 6,2 |
| Butyl Méthacrylate | 3,6 |
| Triéthylèneglycol diméthacrylate | 12,1 |
| PU1AT1 | 30,7 |
| (4-n-décyloxyphényl)phényl-iodonium SbF ₆ ⁻ * | 1 |
| Camphorquinone/4-éthyl diméthylaminobenzoate* | 0.5 |
| Peroxyde de Benzoyl* | 0,3 |
| Charges Revolution Formula 2 (Kerr) | 38,2 |
| Ether méthylique d'hydroquinone* | 0,2 |

Le module d'élasticité mesuré à 25°C après photopolymérisation est de 2,90 GPa et de 0,70 GPa après dégradation.

5

EXEMPLE 4 : composition polymérisable par voie radicalaire

La composition donnée ci-dessous a de préférence une application clinique aux restaurations dentaires en composites.

10

| Composant | % massique |
|---|------------|
| Uréthane Diméthacrylate | 3,4 |
| Butyl Méthacrylate | 2,3 |
| Polyéthylène glycol diméthacrylate Mn~875 | 2,3 |
| Triéthylèneglycol diméthacrylate | 4,5 |
| PH2AT1 | 7,15 |
| AT3 | 3,6 |
| (4-n-décyloxyphényl)phényl-iodonium SbF ₆ ⁻ * | 1 |
| Camphorquinone/4-ethyl diméthylaminobenzoate* | 0,5 |
| Peroxyde de Benzoyl* | 0,3 |
| Charges Kappalux M (Produits Dentaires Pierre Rolland) | 76,75 |
| Ether méthylique d'hydroquinone * | 0,2 |

Le module d'élasticité mesuré à 25°C après photopolymérisation est de 8,20 GPa et de 1,30 GPa après dégradation.

15

EXEMPLE 5 : composition polymérisable par voie radicalaire

La composition donnée ci-dessous a de préférence une application clinique aux collages orthodontiques et notamment aux collages de pièces métalliques et/ou céramiques sur une dent.

| Composant | % massique |
|--|------------|
| Uréthane diméthacrylate | 5,8 |
| Hydroxyéthyl méthacrylate | 7,26 |
| Triéthylèneglycol diméthacrylate | 5,8 |
| NT4 | 10,20 |
| Irg 819* | 1 |
| Glycérol Phosphate Diméthacrylate | 1 |
| Charges Cem-Bridge (Produits Dentaires Pierre Rolland) | 69,94 |
| Ether Méthylique d'Hydroquinone* | 0,2 |

10 Le module d'élasticité mesuré à 25°C après photopolymérisation est de 4,65 GPa et de 0,80 GPa après dégradation.

REVENDEICATIONS

1 - Composition adhésive photosensible du type résine polymérisable dont le durcissement est obtenu par polymérisation et/ou réticulation **caractérisée** en ce que ladite composition contient :

- 5 - des moyens d'amorçage d'au moins une réaction de polymérisation en chaîne, afin d'assurer le durcissement de ladite composition, et
- une quantité suffisante d'au moins un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable
- 10 comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, afin que ladite composition durcie perde son
- 15 intégrité et son adhésivité sous l'action d'un rayonnement de déréticulation procurant le clivage des unités photoclivables.

2 - Composition adhésive selon la revendication 1,

20 **caractérisée** en ce que les moyens d'amorçage de la réaction radicalaire sont des moyens de photoamorçage constitués par au moins un photoamorceur apte à amorcer le mécanisme de réaction radicalaire de réticulation sous l'effet d'un rayonnement de réticulation dont la longueur d'onde λ_1 est

25 différente de la longueur d'onde λ_2 d'un rayonnement de déréticulation.

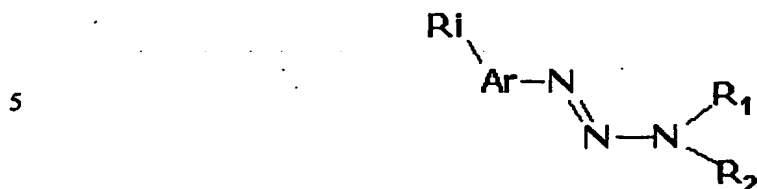
3 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 **caractérisée** en ce que l'unité

30 photoclivable du noyau photoclivable est du type arylazophosphonate et en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi : 1,5-bis[4'-(methacryloylmethyl)phenylazomethyl - phosphonate]-diethylene glycol ; 1,5-bis[4'-(methyl glycidyl ether)phenylazomethyl-phosphonate]-diethylene glycol.

35

4 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 **caractérisée** en ce que la ou les

unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités aryl-triazènes ayant pour formule :



dans laquelle

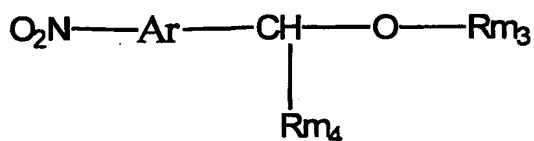
- Ar désigne un système aromatique monocyclique ou polycyclique, carbocyclique ou hétérocyclique, incluant notamment des atomes tels que S ou N, chaque cycle comptant préférentiellement 5 ou 6 atomes, et est le reste d'une amine aromatique

- Ri est choisi parmi les groupes suivants: alkyle
linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué
éventuellement, aryle, aromatique ou hétéroaromatique,
substitué ou non, alcoxy tel que par exemple méthoxy ou
éthoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, benzyle, halogéno,
hydroxy, hydroxyalkyle, thiol, alkyloxycarbonyle,
aryloxycarbonyle, cyano, carbonyle, formyle, amino, ester
carboxylique et sulfonique, amide carboxylique, sulfonique
et phosphorique, acide carboxylique, sulfonique et
phosphorique, sulfonate, phosphonate, un groupe $-OCONR'R''$,
 $-OCO_2R'$, $-OSO_2R'$, $-OPOOR'OR''$, $-R'NHCOOR''$, $-R'OCO_2R''$,
 $-NR'R''$ (où R' et R'' représentent un groupe alkyle, un
groupe carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique(s),
insaturé(s), un groupe (hétéro-)aromatique, tous
substitué(s) ou non), imine substituée ou non, nitro, $-N=N-$
 R' , un groupe $-Rp-Si-(ORq)_3$ (où Rp est une chaîne
hydrocarbonée, de préférence une chaîne alkyle linéaire
comportant au moins 3 atomes de C, et Rq désigne un atome
d'hydrogène, un groupe hydroxy, une chaîne alkoxy en C₁-C₆,
ou un groupe $-(Si(ORq))$), un groupe vinylique, un groupe
acrylique, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe
aryltriazénique,

- R1 et R2 sont choisis indépendamment l'un de l'autre, un groupe $-N=N-R'$, un groupe $-NR'-N=N-R''$, un groupe OH, un groupe $NR'R''$, (R' et R'' ont les

significations précédemment indiquées), un groupe alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, tert-butyle un groupe alcoxy, substitué ou non, un groupe benzyle, un groupe (hétéro-)aromatique, tous substitués ou non par des substituants de type Ri, un groupe hydroxyéthyle, cyanoéthyle, aminoéthyle, acryloxyéthyle, halogénoéthyle.

5 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 **caractérisée** en ce que la ou les unité(s) photoclivable(s) du noyau photoclivable sont des unités 2-nitrobenzyles ayant pour formule :



dans laquelle :

- Ar désigne un radical aromatique ou hétéroaromatique (incluant un atome tel que par exemple N ou S) monocyclique ou polycyclique porteur d'au moins un substituant Rk,
- Rk désignant un substituant auxochromique ou bathochromique qui peut être choisi parmi les exemples suivants : hydrogène, halogène, une chaîne alkyle, aliphatique acyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, un radical cyclique aliphatique, insaturé, aromatique ou hétéroaromatique, possédant de préférence 5 à 14 atomes, de préférence de 5 à 6, ces chaînes et radicaux pouvant être substitués, interrompus ou terminés par un hétéroatome tels que B, N, O, Si, P, S ou un halogène, un groupe nitro, un groupe cyano, un radical alcoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, benzyle, arylalkyle, hydroxy, thiol, alkyloxycarbonyle, aryloxycarbonyle, carbonyle, formyle, amino, ester carboxylique, amide, ester sulfonique, amide sulfonique, acide carboxylique, acide sulfonique, sulfonate, phosphonate, un groupe $-\text{CONR}'\text{R}''$, $-\text{OCO}_2\text{R}'$, $-\text{OSO}_2\text{R}'$, $-\text{OPOOR}'\text{OR}''$, $-\text{R}'\text{NHCOOR}''$, $\text{R}'\text{OCO}_2\text{R}''$, $\text{NR}'\text{R}''$ (R' et R'' sont un groupe alkyle, aryle, un groupe carbocyclique ou hétéro-carboxyclique), imine substituée ou non, diazo $-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$, un groupe $-\text{Rp}-\text{Si}-(\text{ORq})_3$ (Rp et Rq comme définis

dans la revendication 4), alkylglycidyl éther, alkylvinyl éther, cyclohexyl époxy.

- R_{m4} est choisi parmi un hydrogène, une chaîne alkyle, alcényle, alcynyle, alkylaryl, toute substituée ou non, de
5 préférence en C1-C6, une chaîne carbocyclique ou
hétérocyclique, saturée ou insaturée, aromatique ou
hétéroaromatique, substituée ou non, possédant de
préférence 5 à 14 atomes, de préférence de 5 à 6, une
chaîne alcoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, un groupe
10 alkyloxocarbonyle, un groupe $-NR'COR''$, un groupe $-OCOR'$,
un groupe $-OCOOR'$, un groupe $-CONR'R''$, un groupe
 $NR'COOR''$, un groupe $-OPOR'R''R'''$, un groupe $-OSO_2R'$, un
groupe $-OPOOR'OR''$, $-NR'R''$, un groupe $-COOR'$, $-CONR'R''$,
 $SOOR'$, un groupe $-COR'$, (R' et R'' ont les significations
15 précédemment indiquées) un groupe imine substitué ou non,
un groupe hydroxy, thiol, un acide carboxylique ou un
dérivé d'acide carboxylique, un halogène, un nitrile, un
groupe alkyl(C1-C6)glycidyl éther, alkyl(C1-C6)vinyl éther,
cyclohexyl époxy, un groupe $-Rp-Si-(ORq)_3$ (Rp et Rq comme
20 dans la revendication 4).

- R_{m3} est choisi parmi un hydrogène, une chaîne
alkyle, alcényle, alcynyle, alkylaryl, toute substituée ou
non, interrompue par un hétéroatome tel que N, O, P, Si, S,
de préférence en C1-C6, une chaîne carbocyclique ou
25 hétérocyclique, saturée ou insaturée, aromatique ou
hétéroaromatique, substituée ou non, possédant de
préférence 5 à 14 atomes, préférentiellement 5 à 6, un
groupe alkyloxocarbonyle, un groupe $NCOOR'$, un groupe
 $POR'R''R'''$, un groupe $-SO_2R'$, un groupe $-POOR'OR''$, un
30 groupe $-COOR'$, $-CONR'R''$, un groupe COR' (R' , R'' et R'''
ont les significations précédemment indiquées pour R' et
 R'' dans la revendication 5), un groupe alkyl(C1-
C6)glycidyl éther, alkyl(C1-C6)vinyl éther, cyclohexyl
époxy, un groupe $-Rp-Si-(ORq)_3$ (Rp et Rq comme définis à la
35 revendication 4).

6 - Composition selon l'une quelconque des
revendications 1, 2, 4 à 5 **caractérisée** en ce que les

unités polymérisables du monomère bifonctionnel sont polymérisables par voie radicalaire et sont des groupes vinyles définis par la formule IV :



dans laquelle R3, R4, R5 sont des substituants aptes à activer ensemble la double liaison vinylique vis-à-vis des réactions d'addition radicalaire en chaîne, au moins l'un des dits substituants étant une chaîne hydrocarbonée, avantageusement une chaîne alkyle en C1-C6.

7.- Composition selon la revendication précédente, **caractérisée** en ce que l'un au moins des substituants R3, R4 et R5 est choisi parmi les groupes: aryle, carbonyloxyalkyle, carbonyloxyaryle, carboxy (-COOH), alcoxy-carbonyle (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂) et cyano.

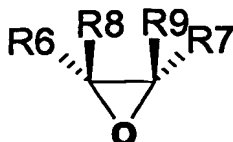
8.- Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, **caractérisé** en ce que le monomère bifonctionnel comprend au moins deux types d'unités vinyliques complémentaires, aptes à créer un complexe à transfert de charge (couple donneur/accepteur d'électron), lui-même apte à amorcer une réaction radicalaire sous l'action d'un rayonnement de réticulation de longueur d'onde λ_1 ou au moins un type d'unité vinylique accepteur apte à créer un transfert de charge avec une autre espèce complémentaire.

9.- Composition selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que l'unité vinylique donneur est choisie parmi les éléments : styrène, acétate de vinyle, éther vinylique, dioxolane exométhylénique, notamment le 4-méthylène-2-phényl-1,3-dioxolane, méthacrylate d'alkyle, pyrrolidone vinylique, carbazole vinylique, naphthalène vinylique, tandis que l'unité vinylique de type accepteur est choisie parmi les éléments : anhydride maléique,

acrylonitrile, fumarate de diéthyle, fumaronitrile, maléimides.

10 - Composition selon l'une quelconque des
5 revendications 1, 2, 4 à 5 **caractérisée** en ce que les unités polymérisables du monomère bifonctionnel sont polymérisables par voie cationique et sont des groupes oxiranes définis par la formule V :

10



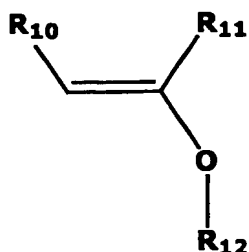
dans laquelle au moins un des substituants R6, R7, R8, R9
15 est une chaîne hydrocarbonée et sont choisis parmi un atome d'hydrogène, d'halogène, une chaîne alkyle, alcoxy, alkylthio, linéaire(s) ou ramifiée(s), saturée(s) ou insaturée(s), acyclique(s) ou cyclique(s), de préférence en C1-C6, éventuellement substituée, éventuellement
20 interrompue par un hétéroatome, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique, un groupe aryloxy ou arylthio ayant de préférence de 5 à 6 atomes, un groupe benzyle, un groupe imine, amino NR'R'', SiR'R''R''', alkyl(C1-C6)oxycarbonyle, aryl(C1-C6)oxycarbonyle, amide, ester carboxylique et
25 sulfonique, sulfonate, phosphonate, un groupe carbonyle, cyano, un groupe -CONR'R'', -OCO₂R', -OSO₂R', -OPOOR'OR'', -R'NHCOOR'', R'OCO₂R'' où R, R', R'' représentent un groupe alkyle (de préférence en C1-C6) substitué ou non, aryle (de préférence ayant de 5 à 6 atomes), un groupe
30 carbocyclique ou hétérocyclique, aliphatique, insaturé ou aromatique, substitué ou non.

11 - Composition selon la revendications précédente **caractérisée** en ce que, pour des raisons d'encombrement
35 stérique, deux des substituants R6, R7, R8, R9 sont un atome d'hydrogène.

12 - Composition selon l'une quelconque des

revendications 1, 2, 4 à 5 **caractérisée** en ce que les unités polymérisables du monomère bifonctionnel sont polymérisables par voie cationique et sont des éthers vinyliques définis par la formule VI :

5



10

dans laquelle :

- R10 et R11 sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou avantageusement une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C6, substituée ou non, saturée ou insaturée, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que par exemple O, N, Si, P, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique (ayant de préférence 5 à 6 atomes), une chaîne alcoxy (de préférence en C1-C6), une chaîne alkylthio (de préférence en C1-C6), arylthio (ayant de préférence de 5 à 6 atomes).

- R12 désigne avantageusement une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée en C1-C6, substituée ou non, saturée ou insaturée, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompue par un hétéroatome tel que par exemple O, N, S, Si, P, un groupe aryle aromatique ou hétéroaromatique (ayant de préférence de 5 à 6 atomes).

13- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure ramifiée en peigne, consistant en une chaîne principale polymère linéaire dont chacune des ramifications en peigne contient au moins une unité photoclivable située du côté de la chaîne principale et au moins une unité polymérisable située à l'extrémité libre de la ramification.

14- Composition selon la revendication précédente **caractérisée** en ce que les ramifications en peigne contiennent une unité photoclivable et une unité polymérisable.

5

15.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure hyperramifiée.

10

16.- Composition selon la revendication précédente, **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel à structure hyperramifiée est synthétisé à partir d'un monomère précurseur de type AB₂ ou AB₃, notamment dans un

15

17.- Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16 **caractérisée** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur comprenant des unités photoclivables, et une coquille périphérique constituée par

20

18.- Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16 **caractérisée** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur constitué par des unités inertes du point de vue photochimique, et une coquille périphérique comprenant des unités photoclivables.

25

19.- Composition adhésive selon les revendications 1, 4 et 6 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi : 1,2-Bis[1-(4''-methacryloylmethyl)-phenyl-3-methyl]triaz(1)ene-ethane ; 1,2-Bis[1-(4'-(methacryloylethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3-methyl-]triaz(1)ene-ethane ; 1-(4'-methacryloylmethyl)-phenyl-3-(2''-methacryolyethyl)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(4'-(methacryloylethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3-((methacryloylethyl)aminocarbonyloxyethyl)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(4'-methacryloylmethyl)-phenyl-3,3-di(2''-methacryolyethyl)-triaz(1)ene ; 1-(4'-(methacryloylethyl)aminocarbonyloxymethyl)phenyl-3,3-

30

35

di((methacryloylethyl)aminocarbonyloxyethyl)-triaz(1)ene ;
 1-(3'-methacryloylethyl carboxyphenyl)-3-di(2''-methacryloylethyl)triaz(1)ene ;
 1,2-Bis[1-(3''-methacryloylethylcarboxyphenyl)-3-methyl]triaz(1)ene-ethane ;
 2-methacryloylmethyl-5-(3'-(2'-methacryloylethyl)-3'-methyl)triaz(1)ene-
 5 thiophene.

20.- Composition adhésive selon les revendications 1,
 4 et 10 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est
 choisi parmi : 1-(3'-ethyl glycidyl ether carboxyphenyl)-3-
 10 (ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(3'-ethyl
 glycidyl ether carboxy-6'-methylphenyl)-3-(ethyl glycidyl
 ether)-3-methyl-triaz(1)ene ; 1-(4'-methyl glycidyl ether)-
 3-(ethyl glycidyl ether)-3-methyl-triaz(1)ene.

21.- Composition adhésive selon les revendications 1,
 5 et 6 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est
 choisi parmi : 2-Methyl-acrylic acid 5-methoxy-4-[2-(2-
 methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-benzyl ester ; 2-Methyl-
 acrylic acid 1-(5-methoxy-4-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-
 20 nitro-phenyl)-ethyl ester ; 2-Methyl-acrylic acid 4,5-bis-[2-
 (2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-2-nitro-benzyl ester ;
 2-Methyl-acrylic acid 2-(5-methoxy-4-{2-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-
 ethoxycarbonyloxy]-ethoxy}-2-nitro-benzyloxycarbonyloxy)-ethyl ester.

22.- Composition adhésive selon les revendications 1,
 5 et 10 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est
 choisi parmi : 2-[2'nitro-4',5'-di(oxymethyloxirane)]benzyloxymethyloxirane ;
 (2-Methoxy-5-nitro-4-oxiranylmethoxymethyl-phenoxy)-acetic
 acid oxiranylmethyl ester.

23.- Composition adhésive selon les revendications 1
 et 13 ou 14 **caractérisée** en ce que le monomère
 bifonctionnel est choisi parmi :

- Poly[{14-(2'-aminoacylethyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-
 35 tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(2'-4'-
 aminoacylethyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}],
- Poly[{14-(4'-aminoacylhexyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-
 tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-

- aminoacylhexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}} ,
- Poly[{14-(4'-(4''-aminoacylphenyl)methylphenyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-(4''-aminoacylphenyl)methylphenyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}} ,
 - Poly[{14-(4'-(4''-aminoacylcyclohexyl)methylcyclohexyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-(4''-aminoacylcyclohexyl)methylcyclohexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}}]
 - Poly[{14-(4'-methylaminoacylcyclohexyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-methylaminoacylcyclohexyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}} ,
 - Poly[{14-(4'-aminoacylbutyl)-6-(hydroxymethyl)-1,4,8,11-tetraoxa-12-oxo-13-aza-tetradecane}-co-{7-(4'-aminoacylbutyl)-1,4-dioxa-5-oxo-6-aza-heptane}}]

où tous ces polymères sont estérifiés sur le groupe hydroxy en position 6 de la chaîne copolymère par des groupes du type :

- -oxycarbonyl-3-[3'-(2''-(methacrylate)ethyl))-3'-methyl-triazene] phenyl
- oxycarbonyl-ethyloxy-(1-methoxy-3-(methacrylatemethyl)-4-nitro)phenyl.

24.- Composition adhésive selon les revendications 1 et 17 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est choisi parmi :

- Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(4'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene),
- Poly(1-(3',5'-dicarboxyphenyl)-3-(2''-hydroxyethyl)-3-methyl-triazene),
- Poly(1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),
- Poly(1-(3'-carboxy-6'-methylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),
- Poly(1-(4'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyethyl)triazene-co-2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid),

ω -fonctionnalisés par des extrémités méthacrylates avec l'acide méthacrylique et ses dérivés, comme le 2-hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle, par exemple, ou des
5 extrémités oxiranes de type glycidyle par réaction avec une épihalohydrine, par exemple.

25.- Composition adhésive selon les revendications 1 et 18 **caractérisée** en ce que le monomère bifonctionnel est
10 choisi parmi :

- Poly(2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique acid -co- 1-(3'-carboxyphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène),
- Poly(2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique acid -co- 1-(3'-carboxy-6'-méthylphenyl)-3-,3-di(2''-hydroxyéthyl)triazène),
- 15 • ω -fonctionnalisés par des extrémités méthacrylates avec l'acide méthacrylique et ses dérivés, comme le 2-hydroxyéthylméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle ou le méthacrylate du 2-isocyanatoéthyle, par exemple, ou des extrémités oxiranes de type glycidyle par réaction
20 avec une épihalohydrine, par exemple.
- Poly(2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique acid),

ω -fonctionnalisés par un groupe oxycarbonyl-3-[3'-(2''-(méthacrylate)éthyl))triazène] phényle ou -oxycarbonyl-éthoxy-(1-méthoxy-3-(méthacrylate-méthyle)-4-nitro)phényle.

25

26 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 2 à 25 **caractérisée** en ce que les moyens de photoamorçage comportent en outre un coamorçeur.

30 27 - Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 2 à 26 **caractérisée** en ce que les moyens de photoamorçage comprennent au moins une espèce apte à les photo-sensibiliser.

35 28.- Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1, 3 à 25 **caractérisée** en ce que les moyens d'amorçage de la ou des réaction(s) de polymérisation en chaîne sont de type chimique.

29.- Monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit
5 noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable **caractérisé** en ce qu'il est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure ramifiée en peigne, consistant en une chaîne principale polymère linéaire dont chacune des ramifications
10 en peigne contient au moins une unité photoclivable située du côté de la chaîne principale et au moins une unité polymérisable située à l'extrémité libre de la ramification.

15 30.- Monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des
20 sites de clivage dudit noyau photoclivable **caractérisé** en ce qu'il est de taille oligomère ou prépolymère et possède une structure hyperramifiée obtenue par polycondensation de monomères précurseur de type AB₂ ou AB₃.

25 31.- Monomère bifonctionnel selon la revendication 30 **caractérisé** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur comprenant des unités photoclivables, et une coquille périphérique constituée par des unités inertes du point de vue photochimique.

30

32.- Monomère bifonctionnel selon la revendication 30 **caractérisé** en ce que la structure hyperramifiée possède un cœur constitué par des unités inertes du point de vue photochimique, et une coquille périphérique comprenant des
35 unités photoclivables.

33.- Procédé pour la préparation d'un monomère bifonctionnel incluant d'une part, un noyau photoclivable

comportant au moins une unité photoclivable et d'autre part, au moins deux unités polymérisables liées par des squelettes covalents audit noyau photoclivable et situées de part et d'autre du ou des sites de clivage dudit noyau photoclivable, **caractérisé** en ce qu'il comporte dans cet ordre :

- une étape de synthèse du noyau photoclivable,
- une étape d'aménagement structural du noyau photoclivable,
- une étape d'association des unités polymérisables au noyau photoclivable

34.- Procédé selon la revendication 33, **caractérisé** en ce qu'il comporte une étape de synthèse d'une unité photoclivable aryl-triazénique consistant à :

- réaliser une diazotation en milieu organique inerte en présence d'un acide de Lewis du type BF_3 ou PF_5 ou SbF_5 et d'un nitrite organique,
- puis effectuer un couplage diazoïque en ajoutant un composé comprenant au moins un groupe amino primaire ou secondaire, en milieu organique dissociant en présence d'un composé minéral de type carbonate de sodium ou carbonate de potassium ou hydrogénocarbonate de sodium.

35.- Procédé selon la revendication 33, **caractérisé** en ce qu'il comporte une étape de création d'unités polymérisables de type vinylique sur le noyau photoclivable, consistant en la création de fonctions acryloyle par substitution nucléophile sur un carbone acryloyle, notamment par un mécanisme de catalyse nucléophile ou basique.

36.- Procédé selon la revendication 33, **caractérisé** en ce qu'il comporte une étape de greffage d'unités polymérisables de type vinylique sur le noyau photoclivable, consistant à greffer la fonction vinyle comprise dans une molécule comportant au moins une fonction réactive (F1), au squelette chimique du noyau photoclivable

comprenant par ailleurs au moins une autre fonction réactive (F2), en faisant réagir ces deux fonctions suivant un mécanisme de substitution nucléophile sur un carbone de groupe acyle dans des conditions de catalyse nucléophile ou
5 basique.

37.- Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé** en ce que l'une des deux fonctions réactives (F1,F2) est un groupe OR, ou un groupe -OOCR.
10

38- Utilisation de la composition adhésive photosensible selon les revendications 1 à 28 pour diverses applications cliniques dans le domaine dentaire, notamment pour coller des éléments à la surface des dents et/ou
15 obturer des creux dans les dents.